Stereochemische Untersuchungen an diastereomeren Organophosphorverbindungen

Gudrun Tossing

Diss. Düsseldorf
1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Stereochemische Untersuchungen an diastereomeren Organophosphorverbindungen

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Gudrun Tossing
aus Solingen

Düsseldorf 1983

Referent: Prof. Dr. G. Hägele

Korreferent: Prof. Dr. W. Kuchen

Tag der mündlichen Prüfung: 8. November 1983

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. G. Hägele

ausgeführt.

Für die Themenstellung und Betreuung dieser Arbeit, für zahlreiche weiterführende Diskussionen sowie die großzügige Unterstützung möchte ich ihm sehr herzlich danken.

Dem Direktor dieses Instituts

Herrn Prof. Dr. W. Kuchen

bin ich für die Förderung dieser Arbeit und für die freundliche Übernahme des Korreferates zu Dank verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543909_0001

Inhaltsübersicht

		Seite
A	Einleitung und Problemstellung	1
B	Allgemeiner Teil	7
1.	Klassifizierung diastereomerer Organophosphorverbindungen nach Art und Anzahl ihrer chiralen Zentren	7
2.	Darstellung sterisch gehinderter Organophosphorverbindungen	11
3.	Tetraalkyldiphosphanderivate mit achiralen Alkylresten	14
3.1	Diastereoselektive Synthese von 1,2-Dimethyl-1,2-ditert.-butyldiphosphan $[Met\text{-}BuP]_2$	16
3.2	Temperaturabhängigkeit der Diastereomerenbildung bei der Sulfurierung von 1,2-Dimethyl-1,2-ditert.-butyldiphosphan $[Met\text{-}BuP]_2$	18
3.3	Diastereomerenzuordnung von Tetraalkyldiphosphanverbindungen $[RR'P(X)]_2$ (X = :, S) im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum	20
3.4	Reaktionsverlauf der Sulfurierung von Tetraalkyldiphosphanen $[RR'P]_2$	22
3.5	Umsetzungen von Tetraalkyldiphosphanen $[RR'P]_2$ mit Tetraalkyldiphosphandisulfiden $[RR'P(S)]_2$	24
3.6	Darstellung von Verbindungen $[Met\text{-}BuP(X)]_2Z$ (X = :, S; Z = -, S) als Modellsubstanzen	26

		Seite
3.6.1	Diastereomere Diphosphandisulfide $[Met\text{-}BuP(S)]_2$	27
3.6.2	Diphosphanmonosulfide Met-BuP(S)-PMet-Bu	27
3.6.3	Gemischte P(III)-P(V)-Thioanhydride Met-BuP(S)SPMet-Bu	28
3.6.4	Diastereomere Bis(thiophosphoryl)sulfane $[Met\text{-}BuP(S)]_2S$	29
3.7	Kristallstrukturanalysen diastereomerer Diphosphanverbindungen $[Met\text{-}BuP(S)]_2Z$ (Z = -, S)	29
3.8	IR-Spektren der diastereomeren Diphosphandisulfide $[Met\text{-}BuP(S)]_2$	36
4.	NMR-spektroskopische Untersuchungen an Tetraalkyldiphosphanderivaten $[RR'P(X)]_2Z$ (X = :, S; Z = -,S)	39
4.1	Simulationen von ^{1}H-NMR-Spektren des allgemeinen Spinsystems $[A_aM_mX]_2$	39
4.2	Gemischanalyse durch Heterospinentkopplung und INDOR-Technik	45
5.	Menthylsubstituierte Organophosphorverbindungen	54
5.1	Halogenaustausch menthylsubstituierter Chlorphosphane R(-)-MenPCl	55

		Seite
5.2	Menthylsubstituierte Thiophosphorylchloride R(-)-MenP(S)Cl	57
5.2.1	Synthese und Diastereomerenverteilung	57
5.2.2	Polarimetrische Bestimmungen	60
5.2.3	Kristallstrukturanalysen	62
5.3	Menthylsubstituierte Diphosphanverbindungen $[R(-)\text{-MenP(X)}]_2Z$ (X = :, S; Z = -, S)	66
5.3.1	Diastereomerenzuordnung mit Hilfe des $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrums	66
5.3.2	1,2-Di(-)-menthyldiphosphane $[R(-)\text{-MenP}]_2$	67
5.3.3	1,2-Di(-)-menthyldiphosphandisulfide $[R(-)\text{-MenP(S)}]_2$	70
5.3.4	Kristallstrukturanalysen	74
5.3.5	P,P'-Di(-)-menthyl-P,P'-diphenylbis(thiophosphoryl)sulfan $[Ph(-)\text{-MenP(S)}]_2S$	77
5.4	IR-Daten menthylsubstituierter Organophosphorverbindungen	79
6.	NMR-spektroskopische Untersuchungen an menthylsubstituierten Organophosphorverbindungen mit Hilfe ein- und zweidimensionaler Methoden	83
6.1	Dichlor(-)-menthylphosphan und (-)-Menthylthiophosphoryldichlorid (-)-$MenP(X)Cl_2$ (X = :, S)	85

Seite

6.2 Menthylsubstituierte Dialkylchlorphosphane R(-)-MenPCl und Thiophosphorylchloride R(-)-MenP(S)Cl 95

6.2.1 Dimenthylsubstituierte Chlorphosphanverbindungen $Men_2P(X)Cl$ (X = :, S) 95

6.2.2 Berechnung des γ-Effekts am Beispiel des Di-(-)-menthylthiophosphorylchlorids (-)-$Men_2P(S)Cl$ 110

6.2.3 Unsymmetrisch substituierte Chlor(-)-menthylphosphane R(-)-MenPCl und Thiophosphorylchloride R(-)-MenP(S)Cl (R = Alkyl) 114

6.3 Phenylsubstituierte Menthylphosphorverbindungen 130

6.3.1 Chlor(-)-menthylphenylphosphan Ph(-)-MenPCl und (-)-Menthylphenylthiophosphorylchlorid Ph(-)-MenP(S)Cl 130

6.3.2 Der aromatische Ringstromeffekt am Beispiel des $S_{(P)}$-Isomeren von (-)-Menthylphenylthiophosphorylchlorid Ph(-)-MenP(S)Cl 138

6.3.3 P,P´-Di(-)-menthyl-P,P´-diphenylbis(thiophosphoryl)sulfan $[Ph(-)\text{-}MenP(S)]_2S$ 140

6.4 Menthylsubstituierte Diphosphanderivate $[R(-)\text{-}MenP(X)]_2$ (R = Me, Et, t-Bu; X = :, S) 149

C Experimenteller Teil 165

1. Allgemeine Arbeitsbedingungen 165

		Seite
2.	Tetraalkyldiphosphanderivate $[RR'P(X)]_2Z$ (X = :, S; Z = -, S) mit achiralen Resten R und R'	167
2.1	Präparative Darstellung	167
2.2	NMR-spektroskopisch beobachtete Umsetzungen	172
2.2.1	Umsetzungen von Diphosphanen $[RR'P]_2$ mit Diphosphandisulfiden $[RR'P(S)]_2$	172
2.2.2	Umsetzung von Chlormethyltert.-butylphosphan Met-BuPCl mit Schwefelwasserstoff	176
2.2.3	Umsetzung von Chlormethyltert.-butylphosphan mit dem Natriumsalz der Methyltert.-butyldithiophosphinsäure Met-BuP(S)SNa	178
2.2.4	Umsetzung von Chlormethyltert.-butylphosphan mit Natrium zu den diastereomeren Diphosphanen $[Met\text{-}BuP]_2$	179
2.2.5	Umsetzung von 1,2-Dimethyl-1,2-ditert.-butyldiphosphan $[Met\text{-}BuP]_2$ (rac) mit elementarem Schwefel	179
3.	Darstellung menthylsubstituierter Organophosphorverbindungen	180
3.1	Menthylsubstituierte Chlorphosphane R(-)-MenPCl	181
3.2	Menthylsubstituierte Thiophosphorylchloride R(-)-MenP(S)Cl	186

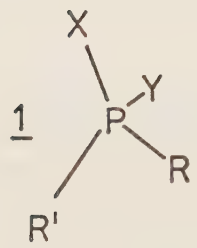
		Seite
3.3	Menthylsubstituierte Diphosphanverbindungen $[R(-)\text{-MenP}(X)]_2Z$ (X = :, S; Z = -, S)	193
3.4	NMR-spektroskopisch beobachtete Umsetzungen	199
3.4.1	Umsetzung von Chlor(-)-menthylmethylphosphan Me(-)-MenPCl mit Natrium	199
3.4.2	Umsetzung von 1,2-Di(-)-menthyl-1,2-dimethyldiphosphan $[Me(-)\text{-MenP}]_2$ mit Schwefel	200
3.4.3	Umsetzung von Chlorethyl(-)-menthylphosphan Et(-)-MenPCl mit Schwefelwasserstoff/Pyridin	200
D	Zusammenfassung	202
E	Literaturverzeichnis	206
F	Anhang: NMR-Tabellen	212

A Einleitung und Problemstellung

Chirale Phosphane und Diphosphane spielen eine wichtige Rolle bei der Synthese optisch aktiver Verbindungen. Als Liganden von Übergangsmetallkomplexen katalysieren sie enantioselektive Reaktionen, insbesondere asymmetrische Hydrierungen und Hydrosilylierungen [1-3].
Dabei liegen als Chiralitätszentren entweder die Phosphoratome selbst vor [2] oder C-chirale Substituenten, wie z.B. die Menthylgruppe [4,5].

Um optisch aktive Phosphorverbindungen effektiv für chemische Reaktionen einzusetzen, ist eine genaue Bestimmung ihrer enantiomeren Reinheit erforderlich.
In einigen Fällen genügt die Messung der optischen Rotation. Diese Methode ist jedoch auf Vergleichssubstanzen angewiesen und versagt generell bei kleinen Werten der spezifischen Drehung [6]. Von daher wurden schon bald Versuche unternommen, auf kernresonanzspektroskopische Verfahren zurückzugreifen [7].
Enantiomere geben im isotropen Milieu identische NMR-Spektren. Durch Verknüpfung mit einem optisch aktiven Substituenten kommt es zur Ausbildung verschiedener diastereomerer Formen, die magnetisch nichtäquivalent sind und damit unterscheidbare Spektren liefern.

Ziel dieser Arbeit ist es, eine Bezugsbasis zur Zuordnung diastereomerenspezifischer NMR-Parameter zu begründen, die in letzter Konsequenz die Voraussage absoluter Geometrien aus NMR-Daten ermöglichen soll. Zu diesem Zweck werden Verbindungen des Typs 1 untersucht, die drei- oder vierfach koordinierte Phosphoratome enthalten.
Dabei sind Kombinationen mit folgenden Substituenten möglich:

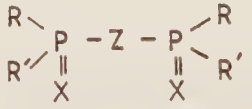


1

X = :, S
Y = H, Hal, ZP(X)RR′
Z = -, S
R = Hal, Me, Et, i-Pr, Ph, (-)-Men, (+)-Men
R′ = i-Pr, t-Bu, (-)-Men

Für die Alkylsubstituenten R und R′ sind sowohl chirale als auch achirale Strukturen vorgesehen. R′ wird als sterisch sperriger Rest gewählt, weil damit eine gute Unterscheidbarkeit von Diastereomeren im $^{31}P\{^{1}H\}$ -Spektrum gewährleistet ist [8-10].

Hier sollen zunächst die Substitutionsserien von Diphosphanderivaten 2 betrachtet werden, die 2 asymmetrische Phosphoratome und achirale Alkylreste enthalten.

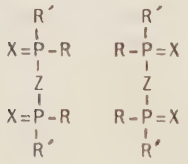


2

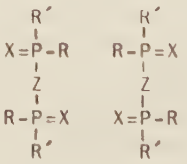
X = :, S
Z = -, S
R = Me, Et, i-Pr
R′ = i-Pr, t-Bu (R ≠ R′)

Je nach Konfiguration am Phosphor ergeben sich 2 NMR-spektroskopisch unterscheidbare Diastereomere:

- die optisch inaktive meso-Form (R-S = S-R) [11,12]
- die optischen Antipoden als Enantiomerenpaar (R-R, S-S)



Meso
R-S = S-R



Racem
R-R ≠ S-S

Die Darstellung von Verbindungen des Typs 2 geht von unsymmetrisch substituierten Chlordialkylphosphanen RR´PCl aus, die mit Natrium zu den Tetraalkyldiphosphanen RR´P-PRR´ umgesetzt werden (1).

$$\underset{3}{2\ RR'PCl} + 2\ Na \longrightarrow 2\ NaCl + \underset{4}{RR'P\text{-}PRR'} \qquad (1)$$

Durch Sulfurierung von 4 mit elementarem Schwefel erhält man die Tetraalkyldiphosphandisulfide RR´P(S)-P(S)RR´(2).

$$\underline{4} + {}^{1}/_{4}\ S_8 \longrightarrow \underset{5}{RR'\overset{\overset{S}{\|}}{P}\text{-}\overset{\overset{S}{\|}}{P}RR'} \qquad (2)$$

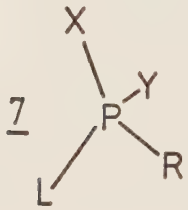
Die Umsetzungen (1) und (2) werden im Rahmen dieser Arbeit auf ihre Diastereoselektivität bzw. -spezifität überprüft. Durch geeignete Wahl der Substituenten R und R´und Veränderung der Reaktionstemperatur soll es ermöglicht werden, bestimmte Diastereomere gezielt darzustellen. Über Vorarbeiten auf diesem Gebiet wurde schon in einer früheren Arbeit berichtet [9].

Die Ergebnisse der Sulfurierungsreaktion (2) und von Komproportionierungen (3)

$$\underset{4}{RR'P\text{-}PRR'} + \underset{5}{RR'\overset{\overset{S}{\|}}{P}\text{-}\overset{\overset{S}{\|}}{P}RR'} \longrightarrow \underset{6}{RR'\overset{\overset{S}{\|}}{P}\text{-}PRR'} \qquad (3)$$

lassen Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus der Isomerisierung zu und ermöglichen es darüberhinaus, Zusammenhänge zwischen molekularer Geometrie, Reaktivität und spektroskopischen Eigenschaften der betrachteten Verbindungsklasse aufzustellen.

Zur Aufklärung von absoluten Geometrien bieten sich chirale Strukturen für die Substituenten R und/oder R´an.
In diesem Zusammenhang werden menthylsubstituierte Verbindungen des Typs 7 behandelt.



7

X = :, S
Y = Cl, ZP(S)RL
Z = -, S
L = (-)-Men
R = Cl, Me, Et, i-Pr, t-Bu, (-)-Men, (+)-Men, Ph

Das asymmetrische C_3 - Atom des Menthylrings ist dabei direkt an das Phosphoratom gebunden (Abbildung 1).

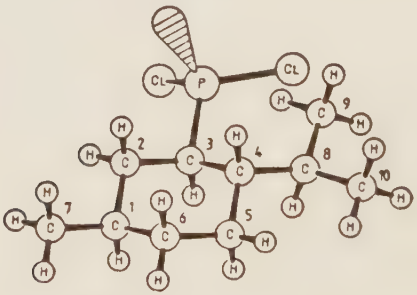


Abb. 1: KUEPLO - Simulation [13] von (1R, 3R, 4S) - Dichlor-(-)-menthylphosphan, (-)-MenPCl_2

Der optisch aktive Menthylrest erschien für diese Untersuchungen besonders geeignet, weil

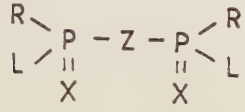
- sowohl (-)- als auch (+)- Menthol preisgünstige Ausgangstoffe sind,

- die Menthylgruppe zugleich noch die Bedingung erfüllt, ein sterisch sperriger Substituent zu sein ,
- Synthesewege bekannt sind, die Menthylderivate unter Konfigurationserhaltung zu den gewünschten Produkten umsetzen [14-17].

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration am Phosphor gelingt bei menthylsubstituierten Verbindungen mit geringerem Aufwand als in Molekülen ohne "optisch aktive Sonde" [18-20].

In dieser Arbeit werden für einige Verbindungen des Typs 7 absolute Konfigurationen durch einfache Kristallstrukturanalyse bestimmt. Dadurch wird zusammen mit den diastereospezifischen NMR - Parametern ein Vergleich der molekularen Geometrien von Lösungs- und Festkörperphasen ermöglicht.
Menthylsubstituierte Diphosphanderivate 8 bieten eine interessante Erweiterung des stereochemischen Aspekts, da hier eine direkte Diastereomerenzuordnung über die ^{31}P $\{^1H\}$ - Spektren erfolgen kann.

8



R = Me, Et, t-Bu, Ph
X = :, S
Z = -, S
L = (-)-Men

Das Stereoisomere mit entgegengesetzter Konfiguration an den Phosphoratomen (R-S = S-R) gibt Anlaß zu einem ^{31}P $\{^1H\}$ - Spektrum vom AB - Typus und liefert so die Kopplungskonstante $^nJ_{PP}$, die bei analogen Verbindungen mit achiralen Substituenten am Phosphor nicht direkt aus den NMR - Spektren zugänglich ist.
Eine Korrelation von NMR - Daten und absoluter Geometrie setzt eine vollständige Interpretation der ^1H-, ^{13}C- und ^{31}P - NMR - Spektren der Menthylverbindungen voraus.

Einige in neuerer Zeit erarbeitete Pulssequenzmethoden d
1D- und 2D-NMR erweisen sich dabei als wertvolle Zuordnung
hilfe.

Im einzelnen kommen folgende Methoden zur Anwendung:

- ADEPT [a], ein Verfahren, das in einem breitband-entkoppelten ^{13}C - Spektrum die Multiplizität der einzelnen Kohlenstoffatome ermittelt [21,22],
- 2 D - J - aufgelöste Spektroskopie [23],
- 2 D - skalar-korrelierte Spektroskopie, wobei sowohl Homo- ($^{1}H/^{1}H$) als auch Heterokorrelationen ($^{1}H/^{13}C$, $^{1}H/^{31}P$) durchgeführt werden.

---

a) Automatical Distortionless Enhancement by Polarization Transfer

B Allgemeiner Teil

1. Klassifizierung diastereomerer Organophosphorverbindungen nach Art und Anzahl ihrer chiralen Zentren

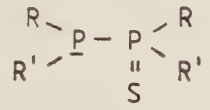
Man unterscheidet grundsätzlich zwei Arten von Diastereoisomerie [24]

- die Torsions - Diastereoisomerie, die auf Rotationshinderung um eine oder mehrere Bindungen beruht,
- die echte Diastereoisomerie, die an das Vorhandensein mehrerer asymmetrischer Atome im Molekül gebunden ist.

In diesem Abschnitt soll der Begriff im Sinne der letztgenannten Definition gebraucht werden.

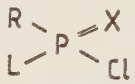
Je nach Kombination ihrer chiralen Zentren (im folgenden mit $^{\bullet}$ gekennzeichnet) werden die hier untersuchten Verbindungen in fünf Kategorien eingeteilt:

$P^{\bullet}P^{\bullet}$ Symmetrisch substituierte Diphosphanderivate des Typs $\underline{2}\,[RR'P(X)]_2Z$ bilden NMR - spektroskopisch unterscheidbare Diastereomere: die Racemform als Enantiomerenpaar (R-R, S-S) und die optisch inaktive Mesoform (R-S = S-R).
Betrachtet man Diphosphane mit zwei unterschiedlich koordinierten Phosphoratomen, z. B.

$\underline{6}$ 

so sind die R-S- und S-R - Formen zwar nicht mehr identisch, aber enantiomer, so daß auch in diesem Fall nur zwei magnetisch nichtäquivalente Diastereomere resultieren.

P°C° Menthylsubstituierte Halogenphosphane 9 zeichnen si durch Phosphorzentren mit $R_{(P)}$- bzw. $S_{(P)}$- Konfiguration aus.

9 

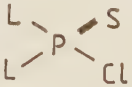
R = Me, Et, i-Pr, t-Bu, Ph
X = :, S

Man erwartet also jeweils zwei Diastereomere, die sich durch unterscheidbare, individuell spezifische NMR - Parameter auszeichnen sollten.
Für die Phosphor(III)-derivate sind allerdings Austauschgleichgewichte zu erwarten (4)[25],

$$R\ (-)\text{-Men}\ P_{(S)}Cl \rightleftharpoons R\ (-)\text{-Men}\ P_{(R)}Cl \qquad (4)$$

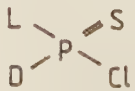
wobei je nach Geschwindigkeit nur Mittelwerte der ei zelnen Resonanzen im NMR - Spektrum beobachtet werden können.

C°PC° In Di (-)-menthylthiophosphorylchlorid (-)-$Men_2P(S)C$ 10 liegen diastereotope Menthylsysteme vor, die Anlaß zu zwei verschiedenen Datensätzen in den ^{13}C- und ^{1}H- Spektren geben.

10 

Das Phosphoratom ist pseudoprochiral und zeigt ein Si lett im $^{31}P\{^{1}H\}$-Spektrum.

C°P°C° Das entsprechende Thiophosphorylchlorid mit (-)- und (+)- Menthylresten 11 enthält ein pseudoasymmetrisches Phosphoratom,

11 

D = (+)-Men

so daß je nach Konfiguration (r oder s) zwei isomere Formen auftreten (Abb. 2).
Die beiden Menthylringe eines Isomeren sind jeweils magnetisch äquivalent.

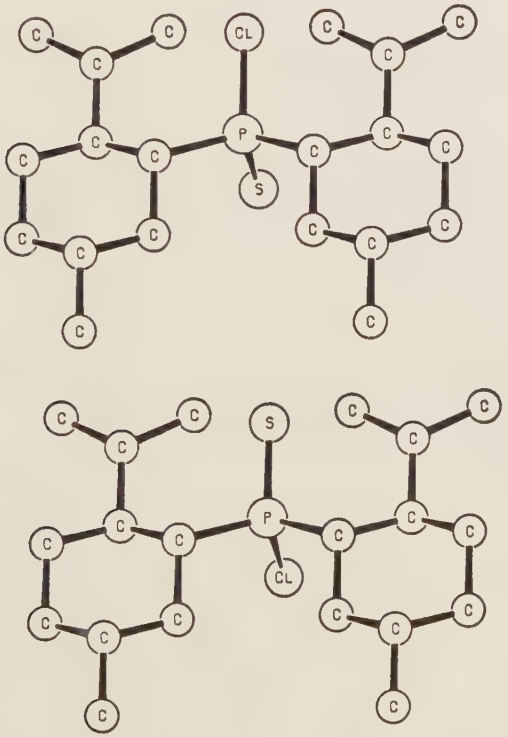
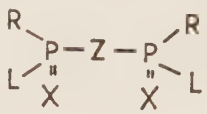


Abb. 2: Die r- und s-Formen der Thiophosphorylchloride (+)-Men(-)-MenP(S)Cl als KUEPLO-Molekülplots [13)]

C*P*P*C* Symmetrische Diphosphanderivate 8 mit optisch aktiven Liganden

8



R = Me, Et, t-Bu
X = :, S
Z = -, S

weisen je nach ihrer Konfiguration am Phosphor di Diastereomere auf, für die man im $^{31}P\{^1H\}$- Spek trum zwei unabhängige A_2- und ein AB- System beobachtet.
Die nachfolgende Abbildung 3 stellt den Zusammen hang zwischen Konfiguration am Phosphoratom ($R_{(P)}$ oder $S_{(P)}$) und den Spektraltypen her.

L—R—R—L L—R—S—L
L—S—S—L L—S—R—L

"RACEM" "MESO"
A_2 $^{31}P[^1H]$ AB

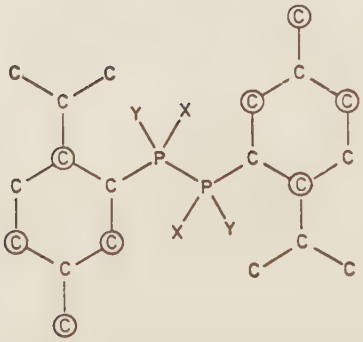


Abb. 3: Konfiguration am Phosphoratom und Erscheinungsbild im $^{31}P\{^1H\}$-Spektrum für $[R(-)\text{-MenP(S)}]_2$

2. Darstellung sterisch gehinderter Organophosphorverbindungen

Frühere Untersuchungen ergaben, daß Diastereomere mit sperrigen Substituenten am Phosphor sich in ihren NMR - spektroskopischen Eigenschaften sehr viel deutlicher unterscheiden als ihre Analoga mit kleineren Substituenten [9,10].
So lag es nahe, sich bei der Aufstellung von diastereomerenspezifischen NMR - Parametern auf solche Verbindungen zu beschränken, die mindestens einen voluminösen Substituenten am Phosphor enthalten.
Das impliziert allerdings, daß einige herkömmliche Darstellungsverfahren (insbesondere für Diphosphanderivate $[RR'P(X)]_2$ [26]) hier nicht angewendet werden können.
Andererseits kann die größere Selektivität von sterisch gehinderten Verbindungen bei bestimmten Reaktionen vorteilhaft genutzt werden.
So erhält man aus Phosphortrichlorid bzw. Dichloralkylphosphanen $RPCl_2$ und Grignardreagentien R'MgCl mit sperrigem Rest R' gezielt mono- oder disubstituierte Chloralkylphosphane $R'PCl_2$, $RR'PCl$ [27,28] (5a,5b), während analoge Reaktionen mit R' = Me, Et direkt zu den tertiären Phosphanen R'_3P, RR'_2P führen [29].

$$PCl_3 + R'MgCl \longrightarrow \underset{\underline{12}}{R'PCl_2} + MgCl_2 \qquad (5a)$$

$$\underline{12} + R'MgCl \longrightarrow \underset{\underline{3}}{RR'PCl} + MgCl_2 \qquad (5b)$$

Asymmetrisch substituierte Chlordialkylphosphane RR'PCl dienen als wichtige Ausgangsstoffe für eine Reihe weiterer Umsetzungen.

So sind durch Reduktion von 3 mit Lithiumalanat sekundäre Phosphane RR'PH zugänglich (6) [30].

$$3 + {}^{1}/_{4}LiAlH_4 \longrightarrow \underset{13}{RR'PH} + {}^{1}/_{4}LiAlCl_4 \qquad (6)$$

Die Umsetzung von 3 mit elementarem Schwefel liefert die Dialkylthiophosphorylchloride RR'P(S)Cl (7) [31,32].

$$3 + {}^{1}/_{8}S_8 \xrightarrow{<AlCl_3>} \underset{14}{RR'P(S)Cl} \qquad (7)$$

Die Darstellung von Tetraalkyldiphosphanen RR'P-PRR' erfolgt entweder durch Kondensation von 3 und 13 (8) [33]

$$3 + 13 \longrightarrow \underset{4}{RR'P\text{-}PRR'} + HCl \qquad (8)$$

oder durch Reduktion von 3 mit Natrium (1) [27,34].

$$3 + Na \longrightarrow NaCl + {}^{1}/_{2}\underset{4}{RR'P\text{-}PRR'} \qquad (1)$$

Ein konventioneller Syntheseweg für Diphosphandisulfide RR'P(S)-P(S)RR'ist die als "anormale Grignardreaktion" bekannte Umsetzung von Thiophosphonsäurehalogeniden $RP(S)X_2$ mit Grignardreagentien (9) [26,35].

$$2\ \underset{15}{RP(S)X_2} + 4\ R'MgX \longrightarrow \underset{5}{RR'P(S)\text{-}P(S)RR'} + R'\text{-}R' + 4\ MgX_2 \qquad (9$$

Das Verfahren ist allerdings nicht geeignet für Verbindungen mit sterisch sperrigen Substituenten [36,37], so daß zunächst nur der präparativ aufwendigere Weg über die Diphosphane 4 möglich war (2) [8,9].

$$\underline{4} + {}^{1}/_{4}S_8 \longrightarrow \underset{\underline{5}}{RR'P(S)-P(S)RR'} \qquad (2)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch eine elegante Synthese erschlossen, die in einem "one - batch" - Verfahren aus Chloralkylphosphanen RR'PCl, Schwefelwasserstoff und elementarem Schwefel direkt die gewünschten Disulfide 5 liefert (10).

$$\underline{3} + H_2S \xrightarrow[PyHCl]{Py} \underset{\underline{16}}{RR'P(S)H} \xrightarrow[PyHCl]{\underline{3},\ Py} \underset{\underline{6}}{RR'P(S)-PRR'} \xrightarrow{{}^{1}/_{8}S_8} \underset{\underline{5}}{RR'P(S)-P(S)RR'} \qquad (10)$$

Es ist nicht erforderlich, die dabei auftretenden Zwischenstufen 16 und 6 zu isolieren.
Die Umsetzung führt allerdings nur dann gemäß (10) zu den Disulfiden, wenn neben dem voluminösen Substituenten R' die Gruppe R als sterisch kleiner Rest (R = Me, Et) vorliegt.
Bei größeren Substituenten R (R = Ph, t-Bu) wird keine Bildung von 6 beobachtet. Vielmehr verläuft die Reaktion nun nach (11)

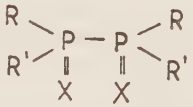
$$\underline{3} + H_2S \xrightarrow[PyHCl]{Py} \underline{16} \xrightarrow[PyHCl]{\underline{3},\ Py} \underset{\underline{17}}{RR'P-S-PRR'} \xrightarrow{{}^{1}/_{4}S_8} \underset{\underline{18}}{RR'P(S)-S-P(S)RR'} \qquad (11)$$

über eine schwefelverbrückte Diphosphanzwischenstufe 17, die zum Bis(thiophosphoryl)sulfan 18 sulfuriert werden kann. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Untersuchungen von LUTSENKO et al. [38-40] über phosphorotrope Tautomerie (12).

$$P(S)-P \rightleftharpoons P-S-P \qquad (12)$$

3. Tetraalkyldiphosphanderivate mit achiralen Alkylresten

Im vorangegangenen Kapitel wurden die Synthesemöglichkeiten für sterisch gehinderte Diphosphanderivate aufgezeigt, während die Diastereomerenverhältnisse für Umsetzungen mit $R \neq R'$ bisher unberücksichtigt blieben. Sieht man die Verbindungen



$X = :, S$
$R \neq R'$

als äthanähnliche Rotatoren an und setzt man eine bevorzugte trans - Anordnung der sperrigen Substituenten R' voraus, so resultieren zwei bevorzugte Rotamere, wobei die alltrans - Anordnung der meso - Form und die Anordnung mit gauche - ständigen Elektronenpaaren bzw. Schwefelatomen der racemischen Form entspricht.

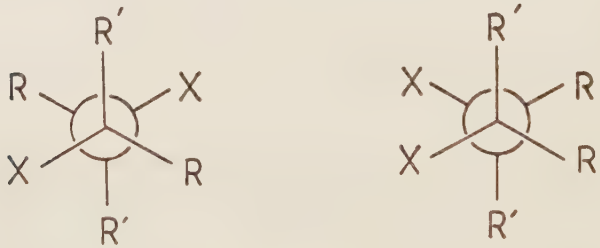


Abb. 4: Bevorzugte Rotamere von Diphosphanen $[RR'P(X)]_2$ mit sperrigen Substituenten R'

Bei Synthesen beobachtet man häufig eine unterschiedliche Population der beiden Diastereomeren.

Tabelle 1 gibt die Diastereomerenverteilung für tert.-butylsubstituierte Diphosphane $[RR'P]_2$ und Diphosphandisulfide $[RR'P(S)]_2$ wieder, die mit Hilfe der Umsetzungen (1) und (2) dargestellt werden. Die relativen Ausbeuten $\%_r$ sind aus den Intensitäten der $^{31}P\{^1H\}$-Spektren berechnet. Die Arbeitstemperaturen liegen bei ca. 50°C für die Diphosphanbildung (1) und zwischen 30 und 35°C für die Sulfurierung (2).

R	R'		$[RR'P]_2$ a)		$[RR'P(S)]_2$ b)	
			$\delta^{31}P$ (ppm)	$\%_r$	$\delta^{31}P$ (ppm)	$\%_r$
Me	t- Bu	I	-30.7	100	59.4	100
		II	-	-	-	-
Et	t-Bu [41]	I	- 7.5	100	72.4	93
		II	-	-	65.3	7
i-Pr	t-Bu	I	13.5	100	75.2	60
		II	-	-	68.6	40

a): als Reinsubstanz, D_2O extern
b): ca. 5% ig in C_6H_6, C_6D_6 intern

Tab. 1: Stereoselektive und stereospezifische Synthesen von Diphosphanen [RR'P-PRR'] und Diphosphandisulfiden $[RR'P(S)]_2$.
Chemische Verschiebungen $\delta^{31}P$ und relative Ausbeuten $\%_r$ der Diastereomeren I und II
(I = Racem-, II = Meso-Form).

Bei der Synthese der Diphosphane $[RR'P]_2$ (R = t-Bu) entsteht jeweils nur eines der beiden möglichen Diastereomeren. Die hierbei als Ausgangsprodukte verwendeten asymmetrisch substituierten Chlorphosphane RR'PCl sind wahrscheinlich infolge eines schnellen Halogenaustausches in Lösung [25] optisch inaktiv, so daß sie während einer Umsetzung stereochemisch nicht differenzierbar sind. Das würde bedeuten, daß hier eine diastereoselektive Synthese [24] vorliegt.

Die Sulfurierung von 1,2-Dimethyl-1,2-ditert.-butyldiphosphan $[Me\ t\text{-}Bu\ P]_2$ läuft im betrachteten Temperaturbereich als diastereospezifische Synthese [24] ab (13).

$$\underset{\underline{19a}}{[Me\ t\text{-}Bu\ P]_2} + {}^1/_4S_8 \longrightarrow \underset{\underline{20a}}{[Me\ t\text{-}Bu\ P(S)]_2} \qquad (13)$$

Kernresonanzspektroskopische Betrachtungen an 19a und 20a [42,43], sowie eine Kristallstrukturanalyse von 20a [44] ergaben, daß beide Verbindungen ausschließlich als racemische Formen (R-R, S-S) vorliegen.
Um die Meso - Formen zu erhalten, liegt es nahe, die Temperaturabhängigkeit der entsprechenden Umsetzungen zu überprüfen.

3.1 Diastereoselektive Synthese von 1,2-Dimethyl-1,2-ditert.-butyl-diphosphan $[Me\ t\text{-}Bu\ P]_2$

Durch Reaktion von Chlormethyltert.-butylphosphan Met-BuPCl mit Natrium bei einer Arbeitstemperatur von 50 bis 60°C erhält man die reine Racem - Form des Diphosphans 19a, wobei lt. $^{31}P\{^1H\}$-Spektren weder im Reaktionsgemisch noch im Destillat Spuren der Meso - Form 19b beobachtet werden können.

$$2\ \text{Me t-Bu PCl} \xrightarrow[-\ 2\text{NaCl}]{2\,\text{Na}} [\text{Me t-Bu P}]_2 \qquad (14)$$

21 → 19

a) $T \leq 60^{\circ}C$ 19a
b) $T \geq 100^{\circ}C$ 19a,b

Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur bei der Umsetzung ($\geq 100^{\circ}C$) gelingt es jedoch, geringe Anteile (ca. 20%) von 20b zu erzeugen (14).
Die Identität der Meso - Form ($\delta^{31}P = -40{,}3$ ppm) wird durch selektive $^{1}H\{^{31}P\}$ - Doppelresonanzexperimente gesichert.
Da weder eine S_N1 - Reaktion noch ein radikalischer Mechanismus die Stereoselektivität der Umsetzung erklären, liegt es nahe, einen S_N2- analogen Mechanismus zu postulieren (15).

$$\text{Me t-Bu PCl} \xrightarrow[-\ \text{NaCl}]{+\ 2\,\text{Na}} \text{Me t-Bu P}^{-} + \text{Na}^{+} \xrightarrow{+21}$$

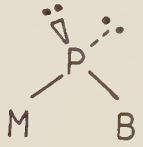
21 → 22

$$\text{Me t-Bu P-P t-Bu Me Cl}^{-} + \text{Na}^{+} \xrightarrow[-\ \text{NaCl}]{} [\text{Me t-Bu P}]_2 \qquad (15)$$

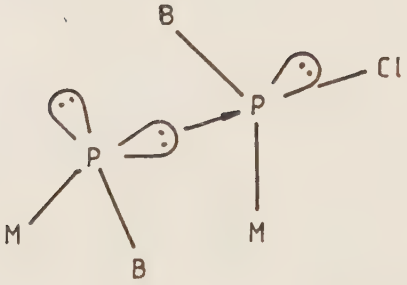
23a → 19a

Dabei ist der erste Schritt die Bildung eines Phosphidanions 22, das nucleophil ein weiteres Chlorphosphanmolekül 21 angreift.

22



Der diastereomerenspezifische Schritt wäre die Ausbildung eines S_N2 - analogen Übergangszustandes 23a, der offenbar dann am stabilsten ist, wenn die freien Elektronenpaare gauche-ständig sind [45].



Die Abspaltung eines Chloridions führt zur racemischen Form 19a.

3.2 Temperaturabhängigkeit der Diastereomerenbildung bei der Sulfurierung von 1,2-Dimethyl-1,2-ditert.-butyl-diphosphan [Met-BuP]$_2$

Die Umsetzung des racemischen Diphosphans 19a mit elementarem Schwefel wird anhand von $^{31}P\{^1H\}$-Spektren bei variabler Temperatur beobachtet [9] (16).

$$[\text{Me t-Bu P}]_2 \xrightarrow{1/8\,S_8} \underset{\text{S}}{\text{Met-Bu P-P Met-Bu}} \xrightarrow{1/8\,S_8} [\text{Met-Bu P(S)}]$$

19 — 24 — 20

$$\text{R-R, S-S} \xrightarrow{T<10^\circ} \text{R-R, S-S} \xrightarrow{T<35^\circ} \text{R-R, S-S}$$

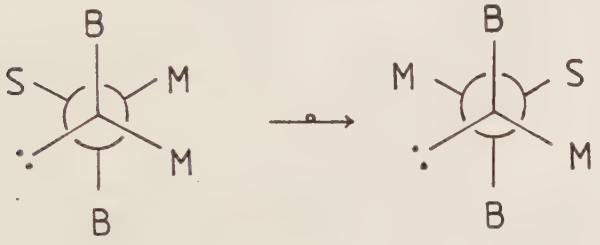
19a — 24a — 20a

$$\text{R-R, S-S} \xrightarrow{T>20^\circ} \text{R-S, S-R} \xrightarrow{T\geq 35} \text{R-S} \triangleq \text{S-R}$$

24b — 20b

Dies führt zu folgenden wichtigen Ergebnissen:

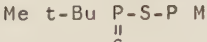
- Das primär gebildete Monosulfid 24a lagert sich bei Temperaturen oberhalb von 20°C teilweise in die korrespondierende Form 24b um.



24a 24b

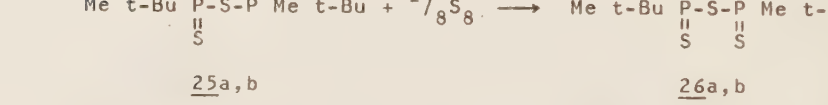
- Bei Temperaturen unterhalb von 35°C kann kein meso - Diphosphandisulfid nachgewiesen werden. Erst längeres Verweilen eines Reaktionsgemisches bei 35°C führt zur Entstehung geringer Anteile an 20b.
- In siedendem Toluol bildet sich letztlich ein Racem/Meso - Verhältnis in Höhe von 1 : 3,8 aus.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion (16) führt zu einer gezielten präparativen Darstellungsmöglichkeit der einzelnen Diastereomeren. Während die Racem - Form 20a allerdings relativ leicht durch Tieftemperatursulfurierung zugänglich ist [9], treten bei der Darstellung der Meso - Form 20b bei hohen Temperaturen einige Schwierigkeiten auf.
So entstehen als Reaktionsnebenprodukte gemischte P(III) - P(V) - Thioanhydride 25a,b in ihren verschiedenen diastereomeren Formen, die im $^{31}P\{^{1}H\}$-Spektrum als zwei AX-Systeme auftreten.



25a : R-R, S-S
25b : R-S, S-R

Sie erschweren als luftempfindliche Substanzen die Aufarbeitung erheblich. Es ist daher günstiger mit einem Überschuß an Schwefel zu arbeiten, da unter diesen Bedingungen die Nebenprodukte 25a,b zu den beständigeren diastereomeren Bis(thiophosphoryl)sulfanen 26a,b weiterreagieren (17).



25a,b 26a,b

Durch aufwendiges fraktioniertes Kristallisieren wird das reine meso - Disulfid 20b in einer Ausbeute von nur 10% isoliert. Es ist die in polaren Lösungsmitteln (Alkoholen) schwerer lösliche Komponente. Im $^{31}P\{^{1}H\}$-Spektrum entspricht es der hochfeldverschobenen Form ($\delta^{31}P$ = 54,0 ppm). Die erwartete alltrans - Geometrie wird durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Kap. 3.7).

3.3 Diastereomerenzuordnung von Tetraalkyldiphosphanverbindungen $[RR'P(X)]_2$ (X = :, S) im $^{31}P\{^{1}H\}$-Spektrum

Für die Verbindungen $[Me\ t\text{-}Bu\ P]_2$ und $[Me\ t\text{-}Bu\ P(S)]_2$ wurde gezeigt, daß die Racem - Form im $^{31}P\{^{1}H\}$ -Spektrum gegenüber der Meso - Form zu tieferem Feld verschoben ist. Dieses Zuordnungsprinzip kann aus folgenden Gründen auf die Diphosphanderivate $[R\ t\text{-}Bu\ P(X)]_2$ mit R = Et, i-Pr und X = :, S verallgemeinert werden:

- Die chemischen Verschiebungen $\delta^{31}P$ steigen innerhalb einer Substitutionsserie $[R\ t\text{-}Bu\ P(X)]_2$ mit der wachsenden Zahl von β-ständigen C-Atomen an [9]. Hochfeld- und Tieffeldformen zeigen dabei einen nahezu parallelen Verlauf, was eine Zuordnung der Diastereomeren gemäß Abbildung 5 nahelegt.

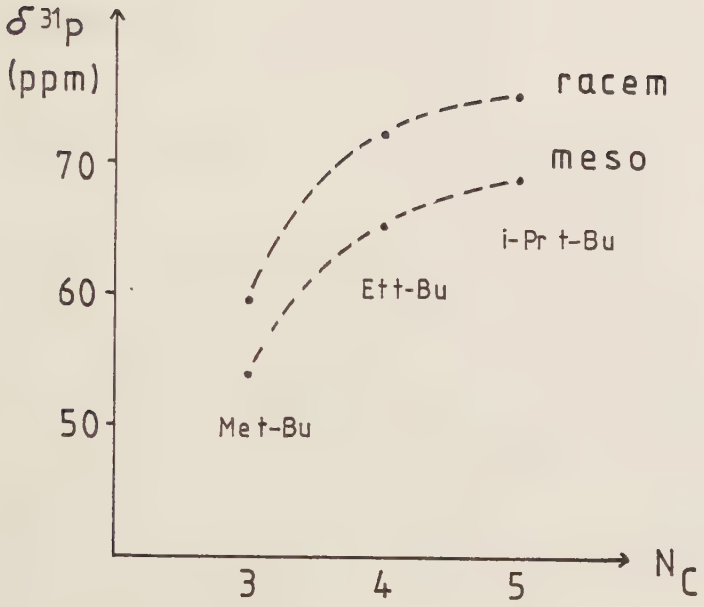


Abb. 5: Chemische Verschiebung $\delta^{31}P$ von $[RR'P(S)]_2$ in Abhängigkeit von der Anzahl β-ständiger C-Atome im Molekül (N_C)

- Durch Tieftemperatursulfurierung von 1,2-Diethyl-1,2-ditert.-butyldiphosphan $[Et\ t\text{-}Bu\ P]_2$ gelingt die Darstellung eines Reinisomeren des entsprechenden Disulfids. Die Verbindung zeigt große Ähnlichkeit zur Racem-Form des Methylanalogen 20a sowohl in ihrem äußeren Habitus (große, glasklare Nadeln) als auch in ihrem Löslichkeitsverhalten.

- Es wäre nicht erklärlich, warum innerhalb der Substitutionsserie $[R\ t\text{-}Bu\ P]_2$ (R = Me, Et, i-Pr) das Diastereomerenverhältnis bei der Diphosphansynthese völlig invertieren sollte.

3.4 Reaktionsverlauf der Sulfurierung von Tetraalkyldiphosphanen $[RR'P]_2$

Aus den Ergebnissen der Sulfurierungsreaktionen (s. Kap. 3.2) sollen hier die stereochemischen Konsequenzen gezogen werden.
Die Befunde lassen sich übersichtlich in dem nachfolgenden Schema zusammenfassen (Abbildung 6). Als Abkürzungen werden verwendet:

$S^1 \ldots S^4$ Sulfurierungs - Desulfurierungs - Gleichgewicht

$I^1 \ldots I^4$ Inversionsprozesse an 3-bindigem Phosphor

$T^1 \ldots T^2$ tautomere Gleichgewichte im Sinne von Arbuzov - Antiarbuzov - Reaktionen [46].

Folgende Reaktionen können anhand von $^{31}P\{^1H\}$-Experimenten bei variabler Temperatur unter den gewählten Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden:

$$RR'P\text{-}PRR' \xrightarrow{\leq 100\,^{\circ}C} \underline{4}b \qquad (18)$$

$\underline{4}a$

$$RR'P(S)\text{-}(S)PRR' \xrightarrow{\leq 150\,^{\circ}C} \underline{5}b \qquad (19)$$

$\underline{5}a$

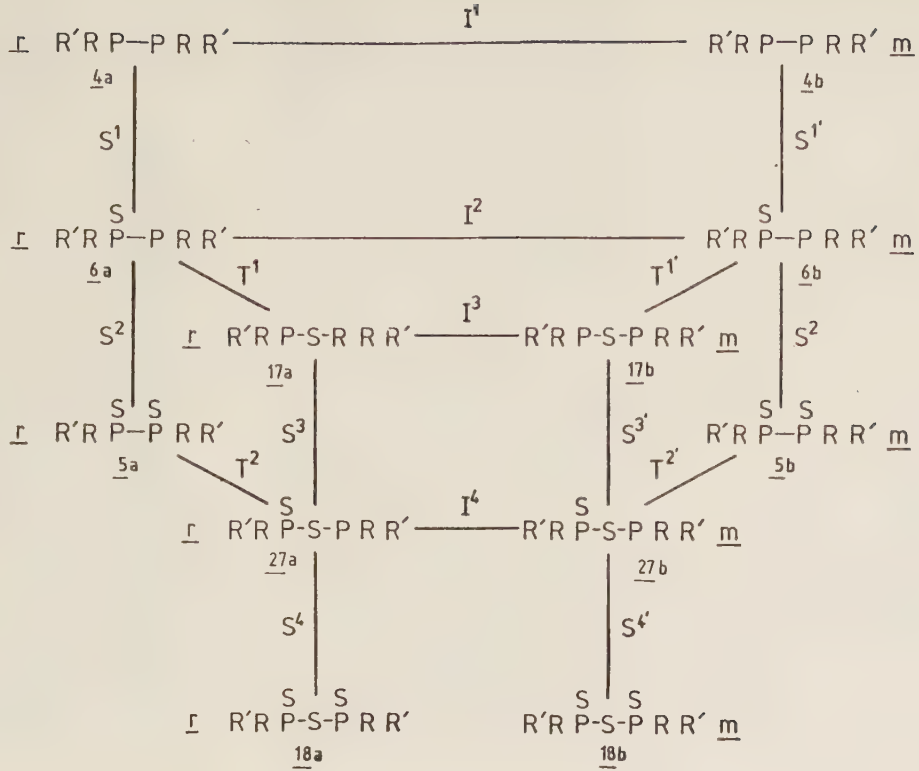


Abb. 6: Schematisierter Reaktionsverlauf der Sulfurierung von Diphosphanen $[RR'P]_2$

$$\underline{5}a,b \xrightarrow[]{\leq 150^{\circ}C} \!\!\!\!\!\!\!\!/\;\;\;\; RR'P(S)SPRR' \quad \underline{27}a,b \qquad (20)$$

$$RR'P(S)SP(S)RR' \;\; \underline{18}a \xrightarrow[]{\leq 150^{\circ}C} \!\!\!\!\!\!\!\!/\;\;\;\; \underline{18}b \qquad (21)$$

$$\underline{5}a,b + {}^{1}/_{8}S_8 \xrightarrow[]{\leq 100^{\circ}C} \!\!\!\!\!\!\!\!/\;\;\;\; \underline{18}a,b \qquad (22)$$

Hierzu gehören insbesondere die Umlagerungen $T^2/T^{2'}$ (20) und die Inversion I^1 (18).
Mit Kenntnissen der Zusammenhänge zwischen Inversionsbarrieren und Substitution am trivalenten Phosphor [47-51] kann man annehmen, daß Inversionen nach I^2 am wahrscheinlichsten für Meso - Racem - Transformationen im System RR'P-PRR' / S_8 verantwortlich sind.
Die Umlagerung der Monosulfide verläuft möglicherweise auch über die Zwischenstufen 17a,b (Reaktionsfolge $T^1 - I^3 - T^{1'}$ in Abb. 6).
Strukturen des Typs 17a,b und 27a,b, die hier als Zwischenstufen formuliert werden, konnten in der Trifluormethylchemi (R = R'= CF_3) [52,53] bereits präparativ isoliert werden.

3.5 Umsetzungen von Tetraalkyldiphosphanen $[RR'P]_2$ mit Tetraalkyldiphosphandisulfiden $[RR'P(S)]_2$

Äquimolare Mengen von rein racemischem Diphosphan 19a und dem entsprechenden Disulfid 20a werden in Benzol gelöst und auf 65°C erwärmt, bis sich nach 20 Tagen ein

Austauschgleichgewicht eingestellt hat, das auch bei weiterem Erhitzen des Reaktionsgemisches praktisch unverändert bleibt (23).

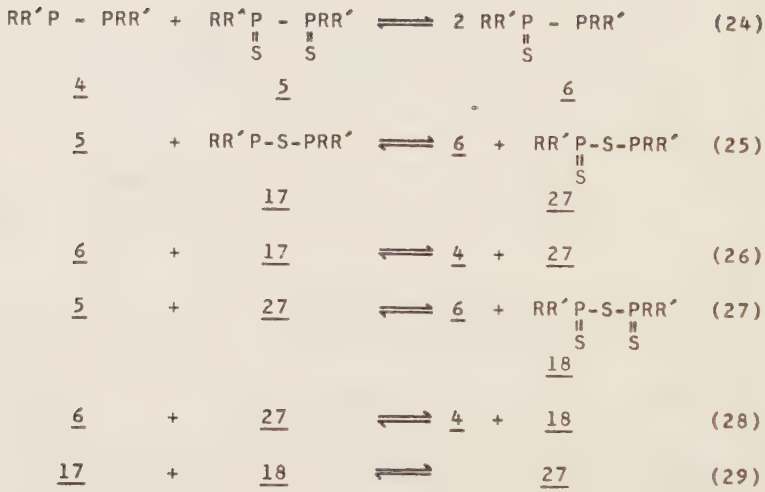
$$[\text{Me t-Bu P}]_2 + [\text{Me t-Bu P(S)}]_2 \xrightleftharpoons[\text{bei } 65^\circ\text{C}]{\text{i. Gleichgew.}}$$

19a 20a

$$[\text{Me t-Bu P}]_2 + \text{Me t-Bu P(S)-P Me t-Bu} + \text{Me t-Bu P(S)-S-P Me t-Bu} \qquad (23)$$

19a 24a,b 25a,b

Durch Kombination von 36,43 MHz $^{31}P\{^1H\}$-, 90 MHz ^1H- und $^1H\{^{31}P\}$ - INDOR - und vor allem 500 MHz ^1H-NMR-Spektroskopie können die Zuordnungen der Komponenten 19a, 24a,b und 25a,b aufgeklärt werden. Einzelheiten der NMR-spektroskopischen Beweisführung, die durch Simulation der Protonenspektren über ein Computerprogramm bestätigt wird, sind in Kap. 4.2 aufgeführt.
Da auch hier aus rein racemischen Ausgangskomponenten Diastereomerenpaare entstehen, sind die gleichen Inversionen (I^1 bis I^4) und Umlagerungen (T^1, $T^{1'}$ / T^2, $T^{2'}$) denkbar, die in Abb. 5 für die Sulfurierungsreaktion formuliert werden.
Weitere Untersuchungen an Systemen des Typs $[RR'P]_2$ / $[RR'P(S)]_2$ mit R = Et, i-Pr, R' = t-Bu zeigen einen sehr ähnlichen Reaktionsverlauf (ausführliche $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten befinden sich im experimentellen Teil). Mit wachsendem Substituenten R wird ein größerer Anteil an P-S-P - verknüpften Produkten ($[RR'P]_2S$, RR'P(S)-S-PRR', $[RR'P(S)]_2S$) gefunden.
Allgemein lassen sich folgende verknüpfte Gleichgewichte formulieren:



(24)

(25)

(26)

(27)

(28)

(29)

Die meisten der hier aufgeführten Verbindungen sind, wie im folgenden Abschnitt für die Substituenten R = Me, R′ = t-Bu gezeigt, auch durch andere Darstellungsmethoden zugänglich. Die an den Gleichgewichten (25) und (26) beteiligten Thioanhydride $[RR'P]_2S$ werden anhand ihrer chemischen Verschiebungen $\delta^{31}P$ zugeordnet. Die gefundenen Werte liegen in guter Übereinstimmung mit Referenzdaten von LUTSENKO et al [54] für die gleiche Verbindungsklasse.

3.6 Darstellung von Verbindungen $[Met\text{-}BuP(X)]_2Z$ (X = :, S; Z = -, S) als Modellsubstanzen

Zur Überprüfung der NMR-spektroskopischen Befunde und zum Identitätsbeweis werden Verbindungen, die bei Sulfurierung und Komproportionierung (Kap. 3.4 und 3.5) als Reaktionsprodukte auftreten, auf anderen, teilweise schon bekannten Synthesewegen dargestellt. Nicht in jedem Fall sind die Umsetzungen präparativ anwendbar.

3.6.1 Diastereomere Diphosphandisulfide [Met-BuP(S)]$_2$

Durch die Umsetzung von Chlormethyltert.-butylphosphan Me t-Bu PCl mit H_2S/S_8 erhält man das Diastereomerengemisch der Disulfide 20a,b (10).

$$\underset{\underline{21}}{\text{Me t-Bu PCl}} + H_2S \xrightarrow[\text{Py}\cdot\text{HCl}]{\text{Py}} \underset{\underline{29}}{\text{Me t-Bu P(S)H}} \xrightarrow[\text{Py}\cdot\text{HCl}]{\underline{21}/\text{Py}}$$

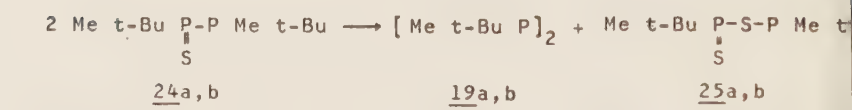
$$\underset{\underline{24}\text{a,b}}{\text{Me t-Bu P(S)-P Me t-Bu}} \xrightarrow{1/8\,S_8} \underset{\underline{20}\text{a,b}}{[\text{Me t-Bu P(S)}]_2} \qquad (10)$$

Hier gelingt die Abtrennung der reinen Meso - Form 20b in besserer Ausbeute als bei der Hochtemperatursulfurierung des Diphosphans (Kap. 3.2). Neben der Ausbeuteverbesserung ist auch der Zeit- und Arbeitsaufwand bedeutend geringer.
Die Reaktion (10) eignet sich auch für andere Substituenten R und R´ besonders gut zur Darstellung von meso - Isomeren, da hier die Diastereomeren schon bei Raumtemperatur in vergleichbaren Mengenverhältnissen vorliegen (vgl. Kap. 5.3.3).
Die Reaktion ist allerdings nicht temperatursteuerbar, so daß die Reindarstellungen von Racem - Formen weiterhin vorteilhaft nach der in Kap. 3.2 beschriebenen diastereomerenspezifischen Synthese verlaufen.

3.6.2 Diphosphanmonosulfide Met-BuP(S)-PMet-Bu

Während die Verbindung 29 als erste Stufe der Reaktion (10) in guten Ausbeuten isoliert werden kann, gelingt es nicht, das als zweite Reaktionsstufe auftretende Monosulfid 24 in Reinform darzustellen. Das Produkt liegt lt. $^{31}P\{^1H\}$-

NMR-Spektrum zu über 95% im Reaktionsgemisch vor. Bei der Vakuumdestillation setzt eine teilweise Disproportionierung gemäß

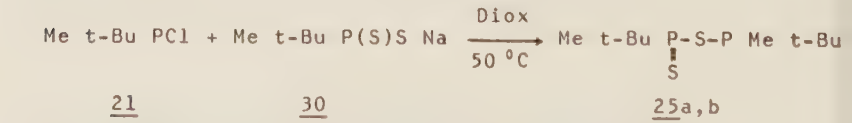


ein, sodaß man als Destillat Gemische der Diphosphane 19a,b und der Monosulfide 24a,b erhält, wobei sich die Monosulfide in den höheren Fraktionen anreichern.

Im Destillationsrückstand bleiben neben den asymmetrischen Disulfiden 25a,b geringere Mengen von Bis(thiophosphoryl)sulfanen 26a,b zurück, die analog zu (28) entstanden sein können (vgl. S.26).

3.6.3 Gemischte P(III)-P(V)-Thioanhydride Met-BuP(S)-S-PMet-

Bei der Umsetzung von Chlormethyltert.-butylphosphan Met-BuPCl mit dem Natriumsalz der entsprechenden Dithiophosphinsäure Met-BuP(S)SNa entstehen die diastereomeren asymmetrischen Disulfide Met-BuP(S)SPMet-Bu lt. $^{31}P\{^{1}H\}$ zu 75% im Reaktionsgemisch (31).



Die Verbindung ist identisch mit dem Produkt, das bei Sulfurierung und Komproportionierung (Kap. 3.2 und 3.5) entsteh

3.6.4 Diastereomere Bis(thiophosphoryl)sulfane $[Met\text{-}BuP(S)]_2S$

Bis(thiophosphoryl)sulfane können allgemein durch die Reaktion von Thiophosphorylhalogeniden RR'P(S)X mit dem Natriumsalz der Dithiophosphinsäure RR'P(S)SNa dargestellt werden [55]. Auf diesem Wege kann das Methyl-tert.-butyl-derivat als Diastereomerengemisch gewonnen werden (32).

31 . 30 26a,b

Die Reaktion erfolgt nur sehr langsam. Das entsprechende Thiophosphorylchlorid Met-BuP(S)Cl setzt sich in einer analogen Reaktion nach gleicher Reaktionsdauer nur in Spuren um.
Durch fraktionierte Kristallisation wird die Racem - Form 26a isoliert, die die in polaren Lösungsmitteln (Aceton, Alkohole) schwerer lösliche Komponente darstellt. Ihre Geometrie wird durch Röntgenstrukturanalyse geklärt (Kap. 3.7).

3.7 Kristallstrukturanalysen diastereomerer Diphosphanverbindungen $[Met\text{-}BuP(S)]_2Z$ (Z = -, S)

Die Kristallstrukturanalysen von Tetraalkyldiphosphandisulfiden $[R_2P(S)]_2$ ergaben für alle bisher untersuchten Verbindungen eine Trans - Konformation bezogen auf die vier Atome SPPS [56-59]. Das gilt auch für das einzige bisher untersuchte Disulfid $[RR'P(S)]_2$ mit unterschiedlichen Substituenten (R = Me, R' = Ph), das somit als Meso - Form identifiziert wurde [58].
Mit den hier beschriebenen 1,2-Dimethyl-1,2-ditert.-butyldiphosphandisulfiden $[Me\ t\text{-}Bu\ P(S)]_2$ 20a,b werden für diese Verbindungsklasse erstmalig die Kristallstrukturen für ein Diastereomerenpaar zugänglich [60].

Aus Untersuchungen an Einkristallen ergibt sich für 20b erwartungsgemäß die alltrans - Anordnung der Substituenten, was der meso - Konfiguration entspricht (Abb. 7). Durch die Eigensymmetrie $\bar{1}$ des Moleküls beobachtet man hier einen Torsionswinkel SPPS von 180°.

Auch in 20a sind die voluminösen tert.-Butylgruppen transständig angeordnet (Abb. 7). Der Torsionswinkel SPPS beträgt 80,5° (Tab. 5), was einer gauche - Anordnung der Schwefelatome mit einer Abweichung von der 60°-Symmetrie entspricht.

Es zeigt sich, daß der untersuchte Kristall ausschließlich aus Molekülen einer einzigen enantiomeren Form besteht [44].

Die absolute Konfiguration am Phosphor wird hierbei nicht bestimmt.

Da 20a nicht durch enantiomerenspezifische Synthese gewonnen wurde (der optische Drehwert beträgt erwartungsgemäß 0), ist es wahrscheinlich, daß das racemische Gemisch als Konglomerat kristallisiert [24].

Die zentrale PP-Bindung beträgt sowohl für 20a als auch für 20b 2,267 A (Tab. 3), was der längsten bisher beobachteten PP-Bindung für diese Verbindungsklasse entspricht.

Für das nichtlineare PP'-Dimethyl-PP'ditert.butylbisthiophosphorylsulfan 26a liegt eine intermediäre Konformation vor, die der Racem - Form zuzuordnen ist [60] (Abb. 8). Der PXP-Winkel (X = S) am verbrückenden Zentralatom beträgt 104,8°.

Eine analoge Verbindung $[Met\text{-}BuP(S)]_2O$ mit Sauerstoff- statt Schwefelbrücke, deren Darstellung und Charakterisierung von HÄGELE in einer früheren Arbeit beschrieben ist [8], stellt eine nichtlineare trans-Konformation (Meso-Form) dar [60].

Für 26a werden die PS- und PC - Bindungen generell etwas kürzer als in 20a,b, was eventuell auf die geringere sterische Spannung in dem verbrückten Molekül zurückzuführen ist (Tab. 3).

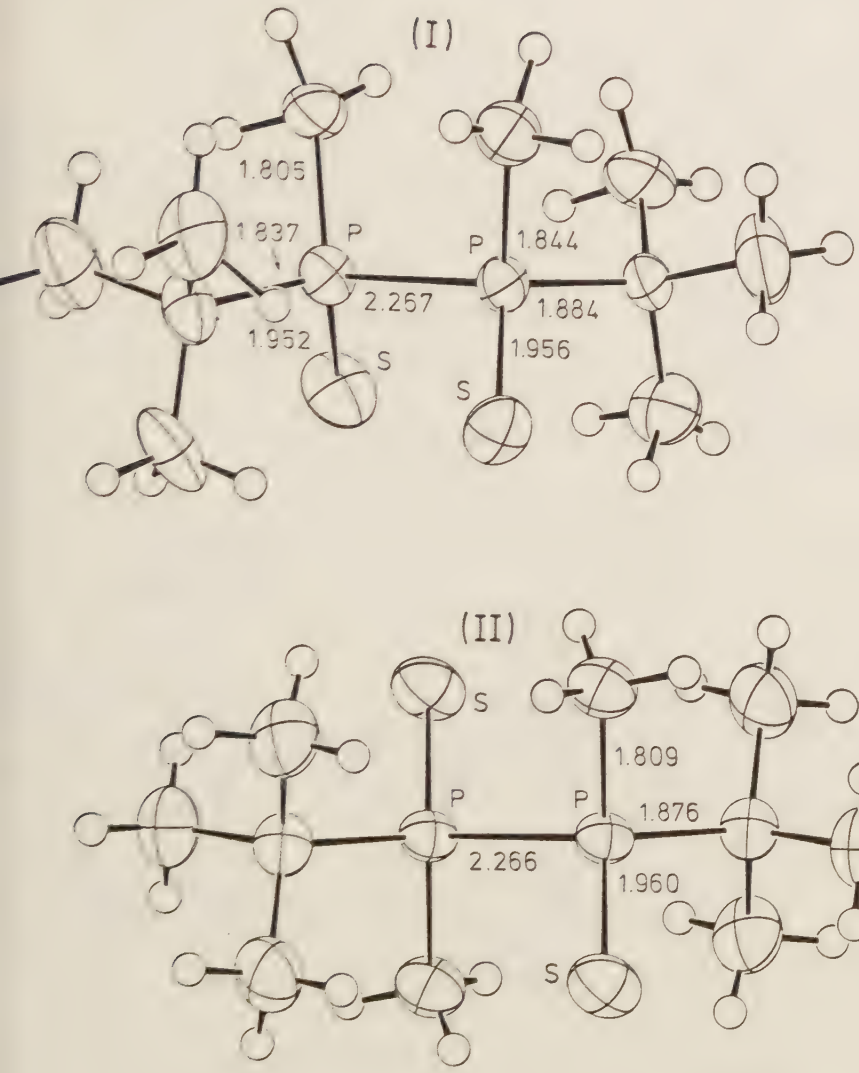


Abb. 7: ORTEP-Molekülplots [60,61] der diastereomeren 1,2-Dimethyl-1,2-ditert.butyldiphosphandisulfide $[Met\text{-}BuP(S)]_2$ mit Bindungslängen (Å) (I = Racem-, II = Meso-Form)

Die Tabellen 2 bis 5 fassen kristallographische Daten und charakteristische Bindungsabstände, Valenzwinkel und Diederwinkel der hier beschriebenen Verbindungen zusammen. Die Daten der Verbindung $[Met\text{-}BuP(S)]_2O$ sind zum Vergleich aufgeführt.
Die mikroskopische Untersuchung der Kristallisate 20a,b und 26a und der Vergleich der Röntgenpulveraufnahmen mit den Messungen an Einkristallen ergibt, daß die beobachteten Kristallstrukturen und Molekülkonfigurationen auch auf das Gesamtkristallisat übertragbar sind.
Das steht in Einklang mit den präparativen und NMR-spektroskopischen Ergebnissen über die Diastereospezifität der Bildung von 20a,b.

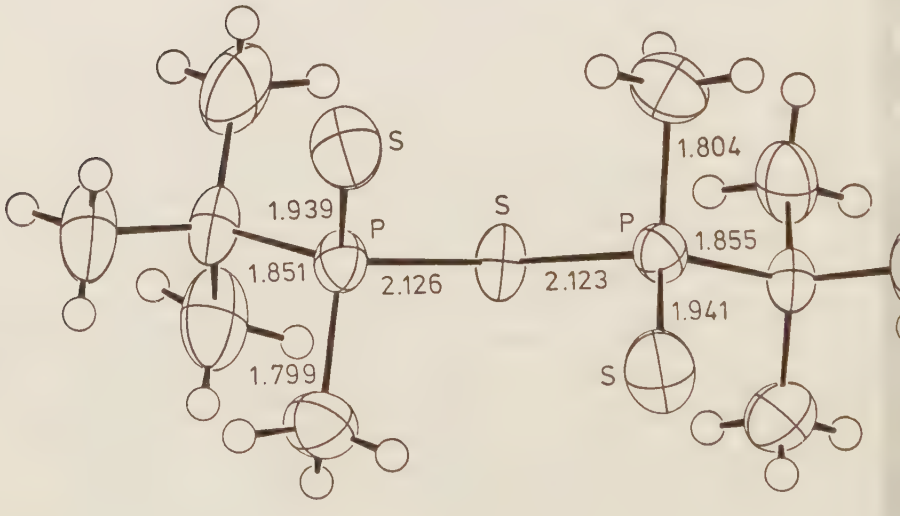


Abb. 8: ORTEP-Molekülplot [60,61] des racemischen PP'-Dimethyl-PP'-ditert.-butylbis(thiophosphoryl)sulfans $[Met\text{-}BuP(S)]_2S$ mit Bindungslängen (Å)

	$[Me\ t\text{-}BuP(S)]_2$		$[Me\ t\text{-}BuP(S)]_2S$	$[Me\ t\text{-}BuP(S)]_2O$
	rac	meso	rac	meso
a	6,582	6,765	12,297	18,186
b	14,663	7,788	13,432	8,250
c	8,463	8,060	20,069	11,318
α	90	73,4	90	90
β	110,3	64,9	90	108,3
γ	90	80,5	90	90
Raumgr.; Z	$P2_1$; 2	$P\bar{1}$; 1	Pbca; 8	Cc; 4
Reflexe	973	17982	2607	1291
R	0,069	0,033	0,049	0,044

Tabelle 2: Kristallographische und experimentelle Daten diastereomerer Formen (Angaben in Angström bzw. Grad) [60]

	$[Me\ t\text{-}BuP(S)]_2$		$[Me\ t\text{-}BuP(S)]_2S$	$[Me\ t\text{-}BuP(S)]_2O$
	rac	meso	rac	meso
P-X	2,267[a]	2,266[a]	2,123/2,126[b]	1,632/1,613[c]
$P\text{-}C_M$	1,844/1,805	1,809	1,804/1,799	1,773/1,796
$P\text{-}C_B$	1,844/1,837	1,876	1,855/1,851	1,832/1,842
P=S	1,956/1,952	1,960	1,939/1,941	1,934/1,932

Tabelle 3: Charakteristische Bindungsabstände diastereomerer Formen (Angaben in Angström; a) X=P; b) X=S; c) X=O. $P\text{-}C_M$ = $P\text{-}CH_3$; $P\text{-}C_B$ = $P\text{-}C(CH_3)_3$) [60]

	[Me t-BuP(S)]$_2$		[Me t-BuP(S)]$_2$S	[Me t-BuP(S)]$_2$O
	rac	meso	rac	meso
S=P-X	111,2[a]	111,2[a]	115,7/117,4[b]	113,1/115,5[c]
S=P-C_M	112,9	114,1	112,0/113,9	112,5/113,1
S-P-C_B	112,8	112,6	114,2/114,5	114,5/114,6
C_M-P-C_B	104,6	104,2	106,9/107,0	108,7/109,6
C_M-P-X	105,6[a]	104,4[a]	104,8/104,9[b]	101,7/105,3[c]
C_B-P-X	109,2[a]	109,8[a]	99,8/100,5[b]	102,8/100,1[c]

Tabelle 4: Charakteristische Valenzwinkel diastereomerer Formen (Angaben in Grad; a) X=P; b) X=S; c) X=O. P-C_M = P-CH_3; P-C_B = P-$C(CH_3)_3$)[60]

	$[Me\ t\text{-}BuP(S)]_2$		$[Me\ t\text{-}BuP(S)]_2S$ [a]	$[Me\ t\text{-}BuP(S)]_2O$ [a]
	rac	meso	rac	meso
$C_M\text{-}P\text{-}P\text{-}C_M$	33,9	180,0	147,7	288,1
$C_M\text{-}P\text{-}P\text{-}C_B$	281,3	68,8	87,4	40,9
$C_M\text{-}P\text{-}P\text{-}S$	156,7	56,5	35,9	173,8
$C_B\text{-}P\text{-}P\text{-}C_M$	281,8	68,8	281,8	164,1
$C_B\text{-}P\text{-}P\text{-}C_B$	169,2	180,0	326,3	83,2
$C_B\text{-}P\text{-}P\text{-}S$	44,6	54,7	203,0	49,7
$S\text{-}P\text{-}P\text{-}C_M$	156,7	56,5	113,6	44,4
$S\text{-}P\text{-}P\text{-}C_B$	44,1	54,7	234,7	157,2
S-P-P-S	80,5	180,0	77,7	70,0

a) unter -P-P- wird hier die gedachte Verbindung der beiden Phosphoratome verstanden.

Tabelle 5: Charakteristische Diederwinkel diastereomerer Formen (C_M = P-$\underline{C}H_3$; C_B = P-$\underline{C}(CH_3)_3$) [60]

3.8 IR- Spektren der diastereomeren Diphosphandisulfide $[Met\text{-}BuP(S)]_2$

Eine vollständige Bandenzuordnung einer Reihe methyl-tert.-butylsubstituierter Thiophosphorverbindungen ist aus früheren Arbeiten bekannt [8,32]. Dazu gehört auch das IR- Spektrum des racemischen Disulfids $[Met\text{-}BuP(S)]_2$ [8]. Das Molekül der entsprechenden Meso- Form besitzt eine höhere Symmetrie (Pl gegenüber $P2_1$), was schon rein qualitativ auf eine geringere Anzahl IR- erlaubter Übergänge schliessen läßt.

Im IR- Spektrum des meso- Isomeren beobachtet man nur eine PS- Valenzschwingung (ν_{PS}), während im Spektrum des racem- Isomeren die PS- Bande aufspaltet. Analoges gilt auch für die Valenzschwingungen ν_{PC}(t-Bu) und ν_{PC}(Me) (Abb. Tab. 6). Dies steht in Einklang mit den Daten der Röntgenstrukturanalyse, wo auch verschiedene Bindungslängen für die PS- und PC- Bindungen in der Racem- Form gefunden werden.

Abbildung 9 zeigt einen Ausschnitt aus den IR- Spektren beider Verbindungen im Bereich von 300 bis 900 cm^{-1}, in dem die größere Bandenzahl beim racem- Isomeren besonders auffällt.

Für die symmetrischen Deformationsschwingungen $\delta_s CH_3$(t-Bu) und $\delta_s CH_3$(Me) beobachtet man hingegen für die Meso- Form eine Aufspaltung der Banden.

Offenbar unbeeinflußt von dem Wechsel der Geometrie bleiben hier die C- Gerüstschwingungen ($\delta_s CC_3$, $\delta_{as} CC_3$, $\nu_s CC_3$, $\nu_{as} CC_3$).

Die Meso- Form, die laut Röntgenstrukturanalyse eine längere PS- Bindung besitzt als die Racem- Form (Kap. 3.7), weist erwartungsgemäß eine geringere Frequenz ihrer PS- Valenzschwingung auf.

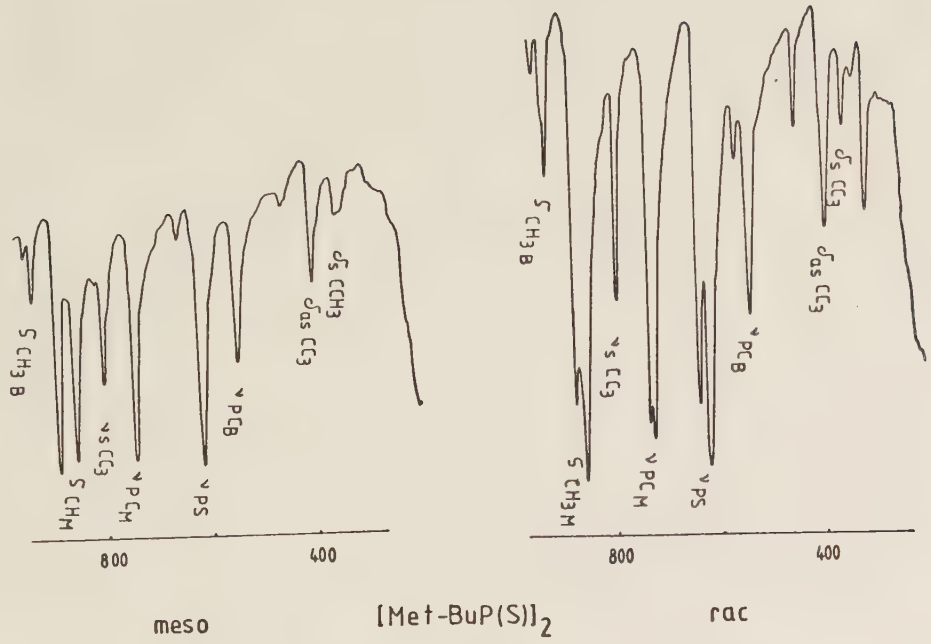


Abb. 9: Ausschnitte aus den IR-Spektren der Diastereomeren von $[Met\text{-}BuP(S)]_2$ (KBr) (M = Methyl, B = t-Butyl)

Zuordnung	$[Met\text{-}BuP(S)]_2$ rac	meso
$\delta_{as}CH_3(B)$ [a]	1478 m	1480 m
	1457 s	1464 s
		1458 s
$\delta_{as}CH_3(M)$	1410 w	1405 m
	1392 m	1393 m
$\delta_{s}CH_3(B)$	1362 s	1370 m
		1362 m
$\delta_{s}CH_3(M)$	1290 s	1284 s
		1261 w
$\rho CH_3(B)$	1194 m	1197 w
$\nu_{as}CC_3$	1180 s	1180 s
$\nu_{s}CC_3$	1022 m	1028 m
	1009 s	1012 s
$\rho CH_3(B)$	935 w	937 w
$\rho CH_3(M)$	878 s	889 vs
	860 vs	857 vs
$\nu_{s}CC_3$	803 m	803 m
$\nu PC(M)$	738 vs	743 vs
	730 vs	
νPS	643 s	
	623 vs	617 vs
$\nu PC(B)$	574 w	
	547 s	550 s
$\delta_{as}CC_3$	402 m	408 m
$\delta_{s}CC_3$	368 vw	363 w

a) B = tert.-Butyl, M = Methyl

Tab. 6: Charakteristische IR-Frequenzen (cm^{-1}) der diastereomeren Diphosphandisulfide $[Met\text{-}BuP(S)]_2$ (KBr)

4 NMR-spektroskopische Untersuchungen an Tetraalkyldiphosphanderivaten $[RR'P(X)]_2Z$ (X = :,S; Z = -,S)

4.1 Simulationen von ^{1}H-Spektren des allgemeinen Spinsystems $[A_aM_mX]_2$

Die Protonen und Phosphorkerne symmetrischer Diphosphanderivate $[Met\text{-}BuP(X)]_2Z$ (X = :, S; Z = -, S) bilden ein $[A_aM_mX]_2$-Spinsystem (a = 9, m = 3), das schon in früheren NMR-spektroskopischen Arbeiten behandelt wurde [8,42,62].

Betrachtet man die ^{1}H-Spektren dieser Verbindungen (M- und A-Teilspektren), so erkennt man jeweils zwei symmetrisch zentrierte Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 1:3, die sich dem Methyl- bzw. tert.Butylteil zuordnen lassen. Eine quantenmechanische Analyse zeigt, daß ihr Erscheinungsbild von den Linearkombinationen aller Kopplungsparameter beeinflußt wird [8].

Das System wird vollständig beschrieben durch fünf Kopplungskonstanten J und drei Resonanzfrequenzen ν (Tab. 6), wobei schon berücksichtigt ist, daß alle Fernkopplungen des Typs $^nJ_{HH}$ (n = 5-7) vernachlässigbar klein sind.

$$\nu_A = \nu_{A'} = \nu_H \text{ (t-Bu)}$$
$$\nu_M = \nu_{M'} = \nu_H \text{ (Me)}$$
$$\nu_X = \nu_{X'} = \nu_P$$

J_{AX}	$= {}^3J_{PCCH}$	N_{AX}	$= J_{AX} + J_{AX'}$
$J_{AX'}$	$= {}^4J_{PPCCH}$	L_{AX}	$= J_{AX} - J_{AX'}$
J_{MX}	$= {}^2J_{PCH}$	N_{MX}	$= J_{MX} + J_{MX'}$
$J_{MX'}$	$= {}^3J_{PPCH}$	L_{MX}	$= J_{MX} - J_{MX'}$
$J_{XX'}$	$= {}^1J_{PP}$		

Tab. 7: Resonanzfrequenzen ν und Kopplungsparameter J,N,L für das System $[A_9M_3X]_2$ (A_9 = t-Bu, M_3 = Me, X = P)

Die Resonanzfrequenzen und die N-Werte sind leicht aus den experimentellen Spektren zugänglich.
Zur vollständigen Spinanalyse wurden die expliziten Beziehungen für Frequenzen und Intensitäten zur Basis des Computerprogramms DOKI 77 gemacht [13]. DOKI verwendet die Linearkombinationen (Tab.7) und die Kopplungskonstante $J_{XX'}$ und erstellt Übergangsfrequenzen, Intensitäten sowie Lorentzkurven des Spektrums. Das Programm arbeitet zyklisch, d.h. alle Parameter können von unteren Grenzwerten in Schritten verändert werden, um eine Simulation des experimentellen Spektrums zu erreichen.
Auf diese Art erhält man die Kopplungsparameter L_{AX}, L_{MX} und $J_{XX'}$, die aus den ^1H- und ^{31}P-Spektren nicht direkt zugänglich sind.
Untersuchungen an ähnlichen Verbindungen $[R_2P(X)]_2$ (X = :,S; R = Alkyl) weisen ein negatives Vorzeichen der Kopplungskonstanten $^1J_{PP}$ nach [43,63].
In früheren Arbeiten wurden Simulationen für die Verbindungen rac -[Me t-BuP]$_2$, rac -[Me t-BuP(S)]$_2$ und meso -[Me t-BuP(S)]$_2$O erstellt [8, 13]. Hier werden die Spinanalysen für meso -[Me t-BuP(S)]$_2$ (Abb. 10) und rac -[Me t-BuP(S)]$_2$S ergänzt (Tab. 8). Die Tabellen 9 und 10 geben als Vergleich die Daten von reinen methyl- bzw. tert.-butylsubstituierten Diphosphanderivaten an.

Aus den NMR-spektroskopischen Daten der Disulfide [Me t-BuP(S)]$_2$ kann man ersehen, daß für die Lösungsphase ähnliche Konformerenverhältnisse vorliegen wie im Festkörper (Kap. 3.7).
Die Tieffeldverschiebung der Racem - Form im ^{31}P-Spektrum läßt auf eine gauche-Struktur schließen (Kap. 3.3).
Bei Diphosphankonformeren wird für einen zunehmenden Diederwinkel XPPX (X = :) ein Anwachsen der Kopplungskonstanten $^1J_{PP}$ berechnet [68-70]. Das scheint auch für X = S zuzutreffen. So findet man für die Meso - Form ($\sphericalangle$ XPPX = 180° im Festkörper) einen deutlich höheren

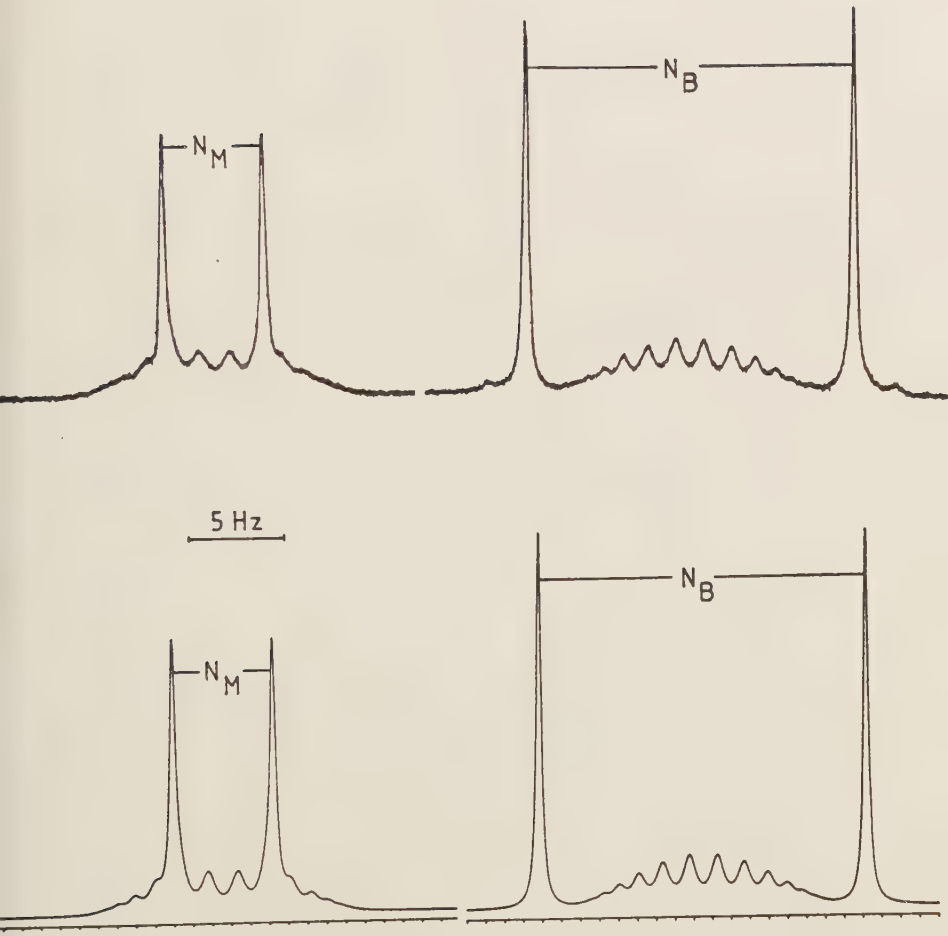


Abb. 10: Experimentelles und berechnetes 90 MHz ^{1}H-Spektrum von $[Met\text{-}BuP(S)]_2$ (Meso-Form)

X	: (rac)			S (rac)				S (meso)		S (rac)	S (meso)	
Y	-			-				-		S	O	
$\delta H(A)$	1.114	0.98	1.22 ±.01	1.317	1.32	1.48		1.234	1.38 ±.01	1.049	1.19	
$\delta H(M)$	0.915	0.90	1.02 ±.01	1.662	1.67	1.97	1.667 ±.001	1.684	1.86 ±.01	2.217	1.76	
δP	-31.73	-31.26	-32.3 ±.2	59.39			58.9 ±.1	54.00	53.6 ±.1	90.83	110.81	
N_{AX}	12.65	12.6	12.7 ±.1	18.1	18.30 ±.05	18.60		17.35	17.5 ±.1	18.90	18.3	18.40
L_{AX}	11.8			18.1	18.3 ±.5	18.60		17.00		18.90	18.3	18.40
N_{MX}	8.0	8.2	8.1 ±.1	4.55	4.55 ±.05	4.7		5.25	5.3 ±.1	11.94	11.7	11.70
L_{MX}	3.0			19.0	19.3 ±1.4			17.70		14.00	12.5	12.2
$\lvert J_{XX}\rvert$	293.0	294	290 ±3	120.0	118 ±4		109 ±5	97.0	103 ±5	17.0	55 ±5	56.0
$HW(N_{AX})$	0.5			0.5				0.8		0.8		0.5
$HW(N_{X_A})$	0.9			0.95				1.2		1.5		0.8
$HW(N_{MX})$	0.35			0.5				0.35		0.5		0.5
$HW(N_{X_M})$	0.4			1.15				0.8		1.0		0.75
HW(P)	1.6			3.0								1.7
Solv.	C_6D_6	C_6H_6	C_6H_6	C_6D_6	C_6H_6	CH_2Cl_2	C_6H_6	C_6D_5-CD_3	C_6H_6	C_6D_5-CD_3	C_6H_6	C_6D_6
Konz.	25%		30%	30%	ges.	ges.	30%	20%	30%	20%	30%	25%
Lit.	13)	64)	43)	13)	42)	42)	43)	43)[a]			8)	13)

a) im Diastereomerengemisch gemessen

Tab. 8: ^{31}P- und ^1H- NMR Daten [illegible]

X	:		S		S	S
Y	-		-		S	O
δH	1.06	1.04 ±.01	1.96	1.95 ±.01	2.26	1.65
δP	59.5	-58.2 ±.2	33.4	35.0 ±.1	60.7	90.9
N	7.08	14.2 ±.1	5.48		12.20	13.00
L	4.18		20.00		15.16	14.08
$\lvert {}^{1}J_{PP}\rvert$	179.7 ±.1	179.7 ±.3	18.7	18.8 ±.2	14.61	34.0
${}^{2}J_{PCH}$	± 2.9 ±.1	2.9 ±.1	12.74	12.0 ±.1	13.68	13.54
${}^{3}J_{PPCH}$	± 11.25 ±.1	11.3 ±.1	7.26	7.2 ±.1		
${}^{4}J_{PH}$					1.48	0.54
HW(X)			0.9			1.2
HW(N)			0.4			0.6
Solv.	-	C_6H_6	$CDCl_3$	CH_2Cl_2	$CDCl_3$	C_6H_6
Konz.	100%	90%		30%		
Lit.	65)	43)	66)	43)	67)	67)

Tab.9: ^{31}P- und ^{1}H- NMR- Daten der Verbindungen $[Me_2P(X)]_2Y$

X	:			S
Y	-			S
δH	1.41	1.62 ±.2		1.30
δP	40.0	38.3 ±.01		120.3
N	12.5	12.2 ±.1		17.4
L	12.5			17.4
$\|^1J_{PP}\|$		451±3	451.0	12.5
$^3J_{PH}$	12.5		9.3	17.4
$^4J_{PH}$	-	-	3.0	-
Solv.	$CDCl_3$	C_6H_6		$CDCl_3$
Konz.		30%		
Lit.	67)	43)	13)	67)

Tab. 10: ^{31}P- und ^1H- NMR- Daten der Verbindungen $[t\text{-}Bu_2P(X)]_2Y$

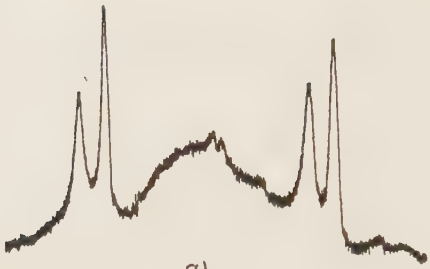
Wert ($^1J_{PP}$ = (-)97,1 Hz) als für die entsprechende Racem - Form ($\sphericalangle$XPPX = 80,5° im Festkörper, $^1J_{PP}$ = (-)120,0 Hz).
Im Protonenspektrum ist die tert.-Butylgruppe des racemischen Disulfids $[Met\text{-}BuP(S)]_2$ gegenüber der Meso - Form zu tiefem Feld verschoben. Das trifft auch für die Verbindung $[Ett\text{-}BuP(S)]_2$ zu. Ein selektives "off-resonance" Entkopplungsexperiment an dem Diastereomerengemisch beweist, daß die tieffeldverschobene Protonenresonanz zum tieffeldverschobenen Phosphorsignal gehört (Abb. 11).

4.2 Gemischanalyse durch Heterospinentkopplung und INDOR - Technik

Die in Kap. 3.5 beschriebene Komproportionierungsreaktion führt zu einem Gemisch folgender Hauptkomponenten:

- Diphosphan $[Met\text{-}BuP]_2$ 19a ,
- Diphosphanmonosulfide Met-BuP(S)-PMet-Bu 24a,b ,
- gemischte P(III)-P(V)-Anhydride Met-BuP(S)SPMet-Bu 25a,b .

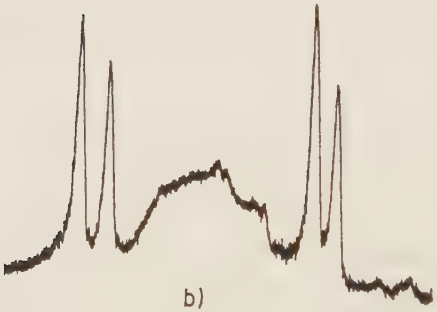
(Mit a bzw. b werden hier die Konfigurationen RR, SS bzw. RS, SR am Phosphor gekennzeichnet).
Die ^{31}P- und ^1H-NMR-Parameter können durch Kombination von Doppelresonanzversuchen (90 MHz, 36,43 MHz) und durch Aufnahme und Berechnung der ^1H-Spektren bei verschiedenen Feldstärken (90, 360, 500 MHz) zugeordnet werden.
Das $^{31}P\{^1H\}$-Spektrum zeigt im wesentlichen zwei AB-Systeme (24a,b), zwei AX-Systeme (25a,b) und ein Singulett (19a) (Abb. 12).
Bei den in geringen Anteilen auftretenden Verbindungen handelt es sich ihrer chemischen Verschiebung δP nach um die Bis(thiophosphoryl)sulfane 26a,b, Disulfide 20a,b und die schwefelverbrückten Zwischenprodukte 28a,b. Sie können bedingt durch ihre geringe Intensität bei der Zuordnung der Protonenresonanzen nicht berücksichtigt werden.



a)

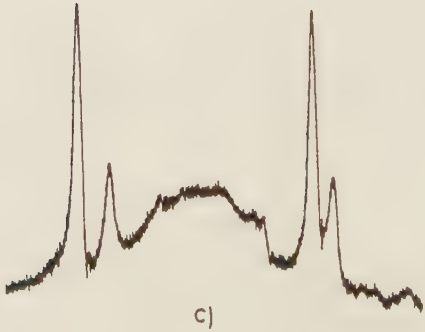
$^1H\{^{31}P\}$

ν_p = 36437000 Hz



b)

^1H



c)

$^1H\{^{31}P\}$

ν_p = 36436750 Hz

Abb. 11: Selektive "off-resonance" Entkopplung am Diastereomerengemisch von $[Ett\text{-}BuP(S)]_2$ (58/42 zugunsten der Racem-Form)

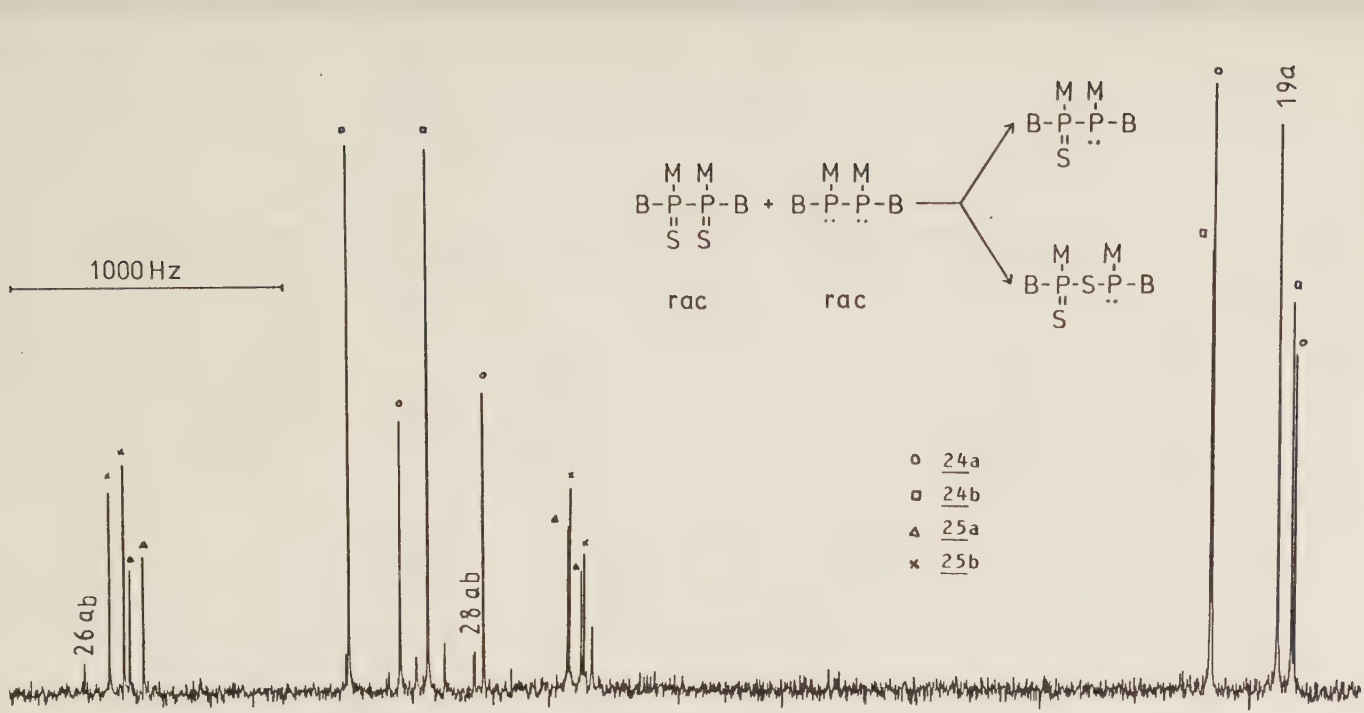


Abb. 12: Umsetzung von rac-[Met-BuP]$_2$ mit rac-[Met-BuP(S)]$_2$
36,43 MHz $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs

Das racemische Diphosphan 19a kann als eine der Ausgangskomponenten leicht im $^{31}P\{^1H\}$-Spektrum identifiziert werden.
Die Zuordnung von 24a und b erfolgt durch Vergleich mit den Ergebnissen der Sulfurierungsreaktion (Kap. 3.2).
Die Bestimmung der Strukturen 25a,b als asymmetrische Disulfide Met-BuP(S)SPMet-Bu wird durch die $^{31}P\{^1H\}$-Daten unterstützt:

- Die AX-Systeme zeigen an, daß zwei nichtäquivalente Phosphoratome im Molekül vorliegen.
- Die Beträge der Kopplungskonstanten J_{PP} sind deutlich kleiner als bei direkt PP-verknüpften Derivaten (vergl. Tab. 8).

Für die Diastereomerenzuordnung wird als Kriterium die Tieffeldverschiebung des P(V)-Atoms der Form 25b herangezogen, die analog für 24b beobachtet wird.
Es fällt auf, daß im P(V)-Bereich der Phosphorspektren von 24 und 25 die Diastereomeren a und b jeweils deutliche Unterschiede ihrer chemischen Verschiebungen aufweisen, während sie im P(III)-Teil fast übereinstimmen, d.h. daß vom P(III)-Atom ein größerer Einfluß auf die chemische Verschiebung des benachbarten Phosphoratoms ausgeht als vom P(V)-Atom.
Die Kopplungskonstanten J_{PP} von 24a und b unterscheiden sich signifikant um ca. 20 Hz. Setzt man ein negatives Vorzeichen voraus [43,63], so weist die größere Kopplung der meso-analogen Form 24b auf eine Transbeziehung des Schwefelatoms mit dem freien Elektronenpaar hin. Analoges wurde für die SPPS-Beziehung im Diphosphandisulfid 20a,b gefunden (vgl. S.40).
Im Protonenspektrum beobachtet man folgendes Aufspaltungsmuster für die einzelnen Verbindungen:

- Das racemische Diphosphan 19a ergibt zwei scheinbar einfache Tripletts, deren vollständiger Parametersatz schon aus der Spinanalyse der Reinsubstanz bekannt ist (Tab. 8).
- Jede der vier anderen Hauptkomponenten ergibt durch die Nichtäquivalenz ihrer beiden Phosphoratome ein Spektrum erster Ordnung (AMX_3- bzw. AMX_9-Systeme, vgl. Abb. 13).

Zur Zuordnung sind selektive $^{1}H\{^{31}P\}$- und $^{31}P\{^{1}H\}$- Doppelresonanzexperimente erforderlich, die bei 90 bzw. 36.43 MHz durchgeführt werden.

Das INDOR- Experiment wurde schon in einer früheren Arbeit erfolgreich auf die Gemischanalyse angewandt [32,107]. Hierbei wird mit Hilfe der einzelnen ^{1}H- Übergänge das Phosphorspektrum aufgenommen. Auf diese Art können Protonen- und Phosphorfrequenzen einander zugeordnet werden.

Eine Reihe von selektiven $^{1}H\{^{31}P\}$- Entkopplungen bestätigt die INDOR- Ergebnisse. Abbildung 13 zeigt schematisch die Entkopplungseffekte am Beispiel eines AMX_3- Systems. Für die hier durchgeführten Versuche werden die Frequenzen a_1, a_2, m_1 und m_2 benutzt (vgl. Abb. 13).

Da sich die Frequenzen im 90 MHz ^{1}H-Spektrum stark überlagern, werden zusätzlich 360- und 500- MHz-Spektren des Substanzgemischs aufgenommen. Dabei bleiben die Kopplungen weitgehend unverändert, während die Frequenzen um den Faktor 4 bzw. 5,6 auseinandergezogen werden. Ein Hilfsprogramm (WENKUE [13]) rechnet die ^{1}H-Spektren der verschiedenen Feldstärken ineinander um und plottet die Simulationen.

Der Vergleich mit den experimentellen Daten liefert einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der oben getroffenen Zuordnungen (Tab. 11). Abbildung 14 zeigt die experimentellen und simulierten 500 MHz- Spektren im Vergleich.

Eine Zusammenstellung von ^{31}P- und ^{1}H- NMR- Daten aller bekannten Verbindungen vom Typ Met-BuP(X)Y mit X = :,S befindet sich im Anhang dieser Arbeit. Die Daten der entsprechenden Dimethyl- bzw. Ditert.-butylanaloga $Me_2P(X)Y$ und $t\text{-}Bu_2P(X)Y$ sind ebenfalls zum Vergleich aufgeführt.

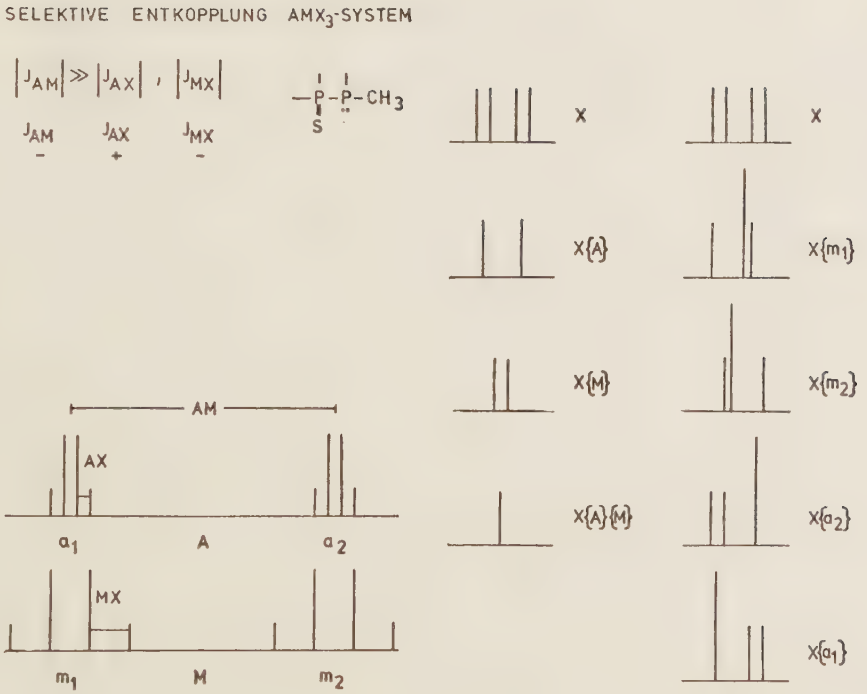
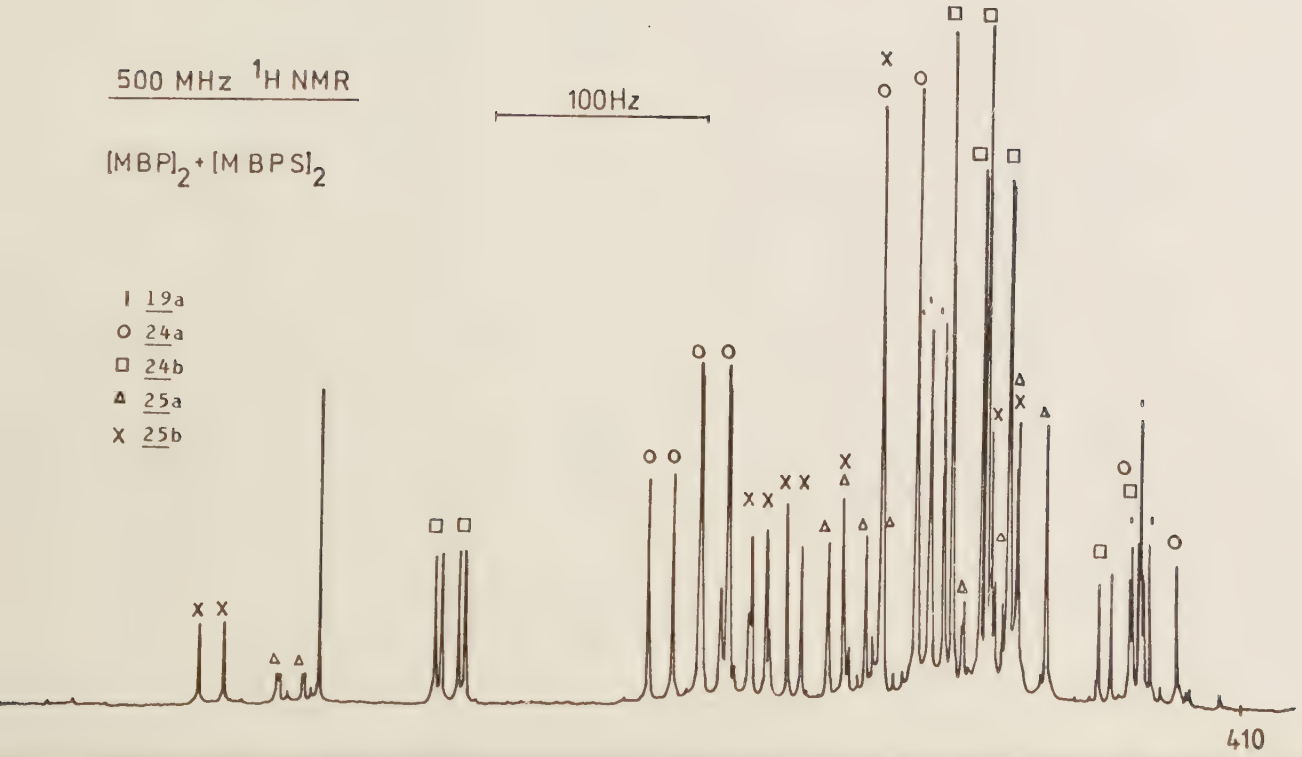


Abb. 13: Selektive Entkopplung am AMX_3-System

		Met-BuPPMet-Bu (S)		Met-BuPSPMet-Bu (S)	
		R-R,S-S	R-S,S-R	R-R,S-S	R-S,S-R
M1	δH	1.368	1.566	1.715	1.790
	J_{P1H}	11.2	11.2	11.5	11.5
	J_{P2H}	0.0	2.6	0.9	0.0
B1	δH	1.317	1.052	1.185	1.259
	J_{P1H}	13.0	12.4	18.2	16.9
	J_{P2H}	0.8	0.8	7.6	6.7
M2	δH	0.899	0.934	1.068	1.177
	J_{P2H}	17.8	15.1	15.0	18.3
	J_{P1H}	0.0	6.2	0.0	0.0
B2	δH	1.143	1.078	1.017	1.044
	J_{P2H}	16.3	16.2	12.7	12.6
	J_{P1H}	0.0	0.0	0.0	0.0
	δP1	54.33	59.83	85.80	87.83
	δP2	-28.80	-28.73	41.02	40.76
	J_{PP}	312.5	294.2	51.3	54.8

Tab. 11: ^{1}H- und ^{31}P- NMR-Daten der diastereomeren Diphosphanmonosulfide Met-BuP(S)PMet-Bu und der gemischten P(III)-P(V)- Thioanhydride Met-BuP(S)SPMet-Bu


500 MHz ^{1}H NMR
100Hz
$[MBP]_2 + [MBPS]_2$
19a
24a
24b
25a
25b
410

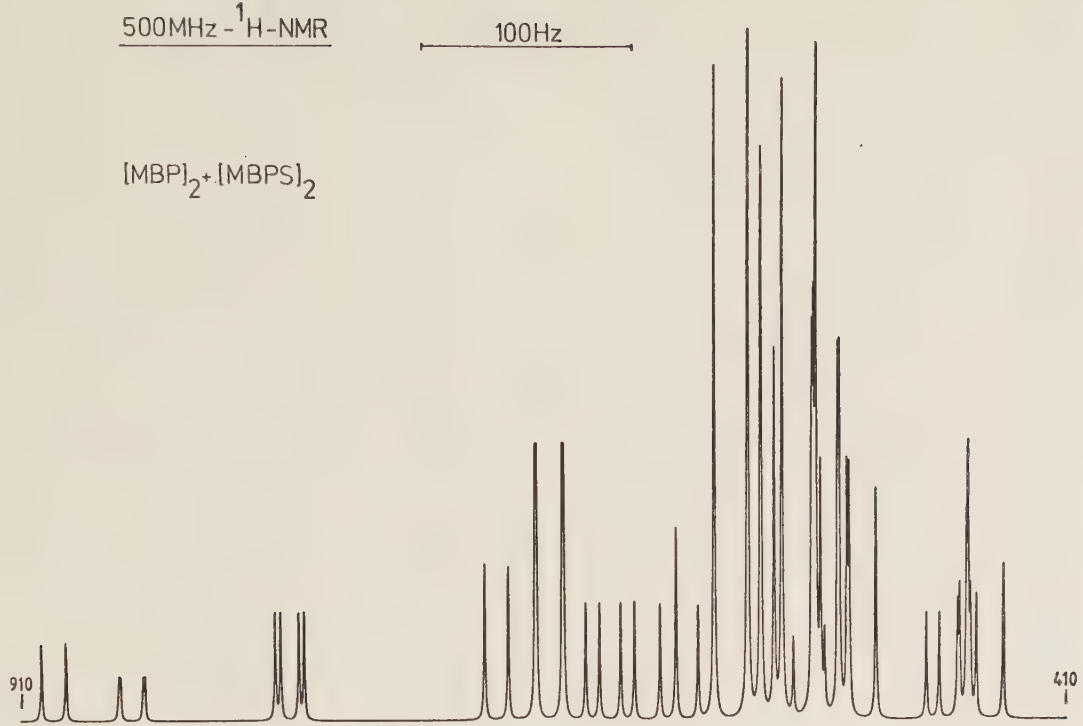
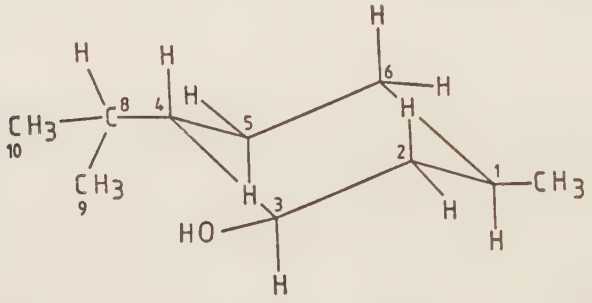


Abb. 14b: Umsetzung von rac-[Met-BuP]$_2$ mit rac-[Met-BuP(S)]$_2$
Simuliertes 500 MHz ^{1}H-Spektrum

5. Menthylsubstituierte Organophosphorverbindungen

Eine wichtige Voraussetzung für die hier durchgeführten Untersuchungen ist die Konfigurationserhaltung des Menthylrestes im Verlauf einer Synthese, insbesondere bei der Substitution an der C3- Position des Ringsystems.



Industriell leicht zugängliches (1R,3R,4S)- (-)- Menthol 32 läßt sich nach SMITH und WRIGHT [15] in (1R,3R,4S)- (-)- Menthylchlorid 33 überführen (33).

$$\underset{\underline{32}}{\text{(-)-MenOH}} \xrightarrow{HCl/ZnCl_2} \underset{\underline{33}}{\text{(-)-MenCl}} \qquad (33)$$

Die ^{13}C- und ^{1}H- NMR- Spektren von 33 zeigen eine relativ hohe Diastereomerenreinheit des Produktes (>97%) an. Setzt man (+)-Menthol als Ausgangsstoff ein, so erhält man analog (+)- Menthylchlorid.
(-)- Menthylmagnesiumchlorid (-)-MenMgCl wird von TANAKA und OGATA [16] als konfigurationsstabiles Grignardreagens beschrieben. Es dient hier zur Darstellung menthylsubstituierter Organophosphorverbindungen gemäß:

$$\underset{\underline{12}}{RPCl_2} + \underset{\underline{34}}{\text{(-)-MenMgCl}} \xrightarrow[-MgCl_2]{} \underset{\underline{9}}{\text{(-)-MenRPCl}} \qquad (34a)$$

(R= Cl, Me, Et, Ph)

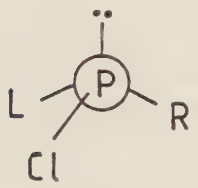
$$\text{(-)-MenPCl}_2 + \text{RMgCl} \xrightarrow[-MgCl_2]{} \underline{9} \qquad (34b)$$

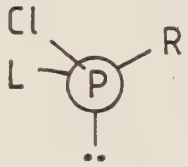
(R= (-)-Men, (+)-Men, i-Pr, t-Bu)

Nach Gleichung (34a,b) wurde erstmals das Di(-)-menthylchlorphosphan (-)-Men_2PCl gewonnen [17].

5.1 Halogenaustausch menthylsubstituierter Chlorphosphane R(-)-MenPCl

Für unsymmetrisch substituierte Chlorphosphane R(-)-MenPCl sind zwei diastereomere Formen zu erwarten, die sich durch ihre Konfiguration am Phosphoratom unterscheiden:





L= (-)-Men

Löst man nach Gleichung (34a) gewonnenes Chlor(-)-menthylphenylphosphan Ph(-)-MenPCl in Benzol oder THF, so erscheinen zwei separate Singuletts im $^{31}P\{^1H\}$-Spektrum. Setzt man der Probe Tetrabutylammoniumchlorid $(n\text{-}Bu)_4N^+Cl^-$ oder Chloroform zu, sieht man nur noch eine einzige Resonanzlinie.
Auch eine Lösung von Ph(-)-MenPCl in Pyridin weist im $^{31}P\{^1H\}$-Spektrum ein (etwas breiteres) Singulett auf. Diese Messungen sprechen für einen Halogenaustausch in Lösung [25], der durch polare Solventien oder Zugabe eines Halogenüberträgers so beschleunigt werden kann, daß die Geschwindigkeit des NMR- Experiments überschritten wird (Tab. 12).
Bei einigen Chlormenthylphosphanen R(-)-MenPCl (R= Me, t-Bu, (+)-Men) ist die Austauschgeschwindigkeit offenbar auch in THF oder Benzol so groß, daß nur ein Signal im $^{31}P\{^1H\}$- Spektrum beobachtet wird (Tab. 13).

Ph(-)-MenPCl/ Solvens	δP(ppm)	$\%_r$
C_6H_6	104,4	84
	99,7	16
Tol.	104,1	79
	99,4	21
THF	103,4	72
	98,5	28
Py.	105,0 (br.)	
$CHCl_3$	103,8	
$C_6H_6/CHCl_3$ (4:1)	103,9 (br.)	

Tab. 12: $^{31}P\{^1H\}$-Daten von Chlor(-)-menthylphenylphosphan (ca. 5%ig) in verschiedenen Solventien

R(-)-MenPCl		δP(ppm)	$\%_r$
Me		107,4	100
Et	I[a)]	123,1	31
	II	120,8	69
i-Pr	I	124,7	30
	II	121,4	70
t-Bu		131,8	100
(+)-Men		127,3	100
Ph	I	103,4	72
	II	98,5	28

a) I = Tieffeldform, II = Hochfeldform

Tab. 13: Chemische Verschiebungen δP und relative Ausbeuten $\%_r$ von menthylsubstituierten Chlorphosphanen R(-)-MenPCl (ca. 5% in THF)

5.2 Menthylsubstituierte Thiophosphorylchloride R(-)-MenP(S)Cl

5.2.1 Synthese und Diastereomerenverteilung

Durch Sulfurierung der Chlorphosphane 9 mit elementarem Schwefel sind die Thiophosphorylchloride 36 als luft- und weitgehend hydrolysebeständige Substanzen zugänglich (35).

$$\underset{\underline{9}}{\text{R(-)-MenPCl}} \xrightarrow[\Delta]{S_8/<AlCl_3>} \underset{\underline{36}}{\text{R(-)-MenP(S)Cl}} \qquad (35)$$

Die asymmetrisch substituierten Verbindungen fallen dabei als Diastereomerengemische an. Tabelle 14 gibt die Zusammensetzung an, die lt. $^{31}P\{^1H\}$-Spektrum nach vollständiger Umsetzung im Reaktionsgemisch vorliegt. Die Isomerenverhältnisse lassen sich durch Veränderung der Reaktionstemperatur nur wenig beeinflußen.

R(-)-MenP(S)Cl		δP(ppm)	$\%_r$
R= Me	I[a)]	103.9	42
	II	99,2	58
Et	I	116,2	72
	II	111,6	28
i-Pr	I	124,4	58
	II	120,6	42
t-Bu	I	132,6	68
	II	128,7	32
(+)-Men	I	121,9	55
	II	118,8	45
Ph	I	101,1	76
	II	97,2	24

a) I = Tieffeldform, II = Hochfeldform

Tab. 14: Chemische Verschiebung δP(ppm) und Diastereomerenverteilung ($\%_r$) von Thiophosphorylchloriden R(-)-MenP(S)Cl (ca. 5% in Ligroin)

Die Reinisolierung einzelner Diastereomerer durch fraktionierte Kristallisation gelingt für

- Me(-)-MenP(S)Cl (II) aus n-Pentan,
- t-Bu(-)-MenP(S)Cl (II) aus Isopropanol,
- Ph(-)-MenP(S)Cl (I) aus n-Pentan.

Die entsprechende zweite Form bleibt dabei angereichert in den Mutterlaugen zurück. Sie ist in keinem Fall diastereomerenrein zugänglich.

Bei ihrer Anreicherung in Kristallgemischen beobachtet man vielmehr eine sukzessive "Qualitätsverminderung" des erhaltenen Kristallisats (d.h. die Kristallmasse wird schwach gelb oder blaßgrün gefärbt und zerfließlich). Da sich weder spektroskopisch noch analytisch eine Zersetzung nachweisen läßt, liegt die Vermutung nahe, daß der Zusammenschluß zum Kristallgitter bei jeweils einer der Formen stark gestört ist.

Trägt man die chemische Verschiebung δP der alkylsubstituierten Thiophosphorylchloride R(-)-MenP(S)Cl gegen die Zahl der β-ständigen C-Atome N_C auf, so erhält man für die Formen I und II nahezu parallele Anstiege (Abb. 15). Das deutet darauf hin, daß innerhalb der Gruppen I und II gleiche Isomerenarten mit gleicher Konfiguration am Phosphor vorliegen.

Einen ähnlichen, wenn auch etwas steileren Anstieg der δP-Werte beobachtet man innerhalb der Substitutionsserie der methyl- und tert.-butylsubstituierten Thiophosphorylchloride: $Me_2P(S)Cl$ - Met-BuP(S)Cl - $t\text{-}Bu_2P(S)Cl$ (vgl. Tabellenwerte im Anhang).

Da die chemischen Verschiebungen δP der Thiophosphorylchloride R(-)-MenP(S)Cl denen der entsprechenden Chlorphosphane R(-)-MenPCl sehr ähnlich sind (vgl. Tab. 13 und 14), wird die Vollständigkeit der Umsetzung (35) mit Hilfe von Anreicherungsexperimenten NMR-spektroskopisch überprüft.

Abbildung 16 zeigt das $^{31}P\{^1H\}$-Spektrum eines Gemischs der Diastereomeren von Ph(-)-MenP(S)Cl und Ph(-)-MenPCl. Man erkennt die Chlorphosphane an ihrer größeren Linienbreite (bedingt durch den Halogenaustausch). Ihre Diastereomeren weisen eine größere Differenz der chemischen Verschiebung auf als die beiden Thiophosphorylchloridformen.

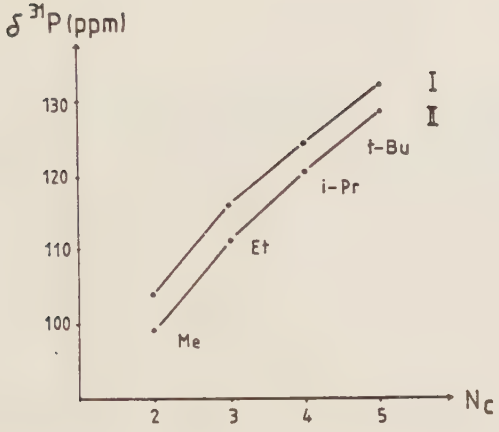


Abb. 15: Chemische Verschiebungen δP von R(-)-MenP(S)Cl in Abhängigkeit der Zahl β-ständiger C-Atome N_C

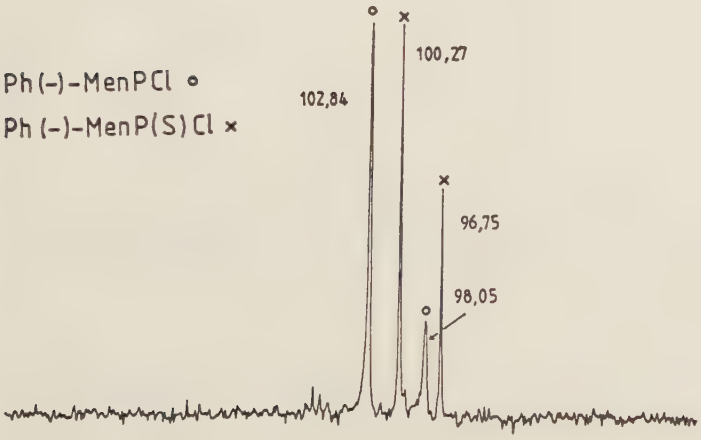


Abb. 16: $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum eines Gemischs von Ph(-)-MenPCl und Ph(-)-MenP(S)Cl (Ligroin) mit chemischen Verschiebungen δP in ppm

5.2.2 Polarimetrische Bestimmungen

Bei den alkylsubstituierten Thiophosphorylchloriden R(-)-MenP(S)Cl (R = Me, t-Bu) liegen die $[\alpha]_D$-Werte nur wenig unterhalb der Literaturwerte für (-)-Menthol ($[\alpha]_D$ = -50,1 [15]) bzw. (-)-Menthylchlorid ($[\alpha]_D$ = -45,0 [1]). Die spezifische Drehung von Di(-)-menthylthiophosphorylchlorid (-)-$Men_2P(S)Cl$ entspricht ungefähr dem zu erwartenden Wert für zwei linksdrehende Menthylgruppen (Tab. 15). Für (+)-Menthyl-(-)-Menthylthiophosphorylchlorid (+)-Men(-)-MenP(S)Cl beträgt der $[\alpha]_D$-Wert null, obwohl ein nicht äquipopuliertes Diastereomerengemisch 71:29 vorliegt. Das läßt darauf schließen, daß die Konfiguration am Phosphor hier keinen wesentlichen Beitrag zur Drehung liefert.

R(-)-MenP(S)Cl		$\%_r$	$[\alpha]_D^{20}$
R= Me	II	100	-42,2
t-Bu	II	100	-39,6
(-)-Men			-106,5
(+)-Men	I/II	71/29	0,0
Ph	I	100	-3,5
Ph	I/II	50/50	-267,2

Tab. 15: Optische Drehwerte $[\alpha]_D^{20}$ für R(-)-MenP(S)Cl ($4\text{-}6\cdot10^{-3}$ m, n-Pentan)

Völlig andere Verhältnisse liegen für die phenylsubstituierten Thiophosphorylchloride Ph(-)-MenP(S)Cl vor. Während das Reinisomere I einen $[\alpha]_D$-Wert von -3,5 aufweist, ist das 1:1-Isomerengemisch bei der gleichen Wellenlänge stark linksdrehend ($[\alpha]_D$ = -267,2). Die ORD-Kurve des Isomeren I zeigt einen einfachen negativen

Cottoneffekt bei λ = 32400 cm^{-1} (Abb. 17). Das UV-Absorptionsmaximum liegt bei λ = 32200 cm^{-1}.
Da die ORD-Kurve des Isomerengemischs im gesamten Wellenbereich bei stark negativen Werten verläuft (Daten im experimentellen Teil), kann man das Diastereomere I ($S_{(P)}$) der (+)-Form zuordnen.

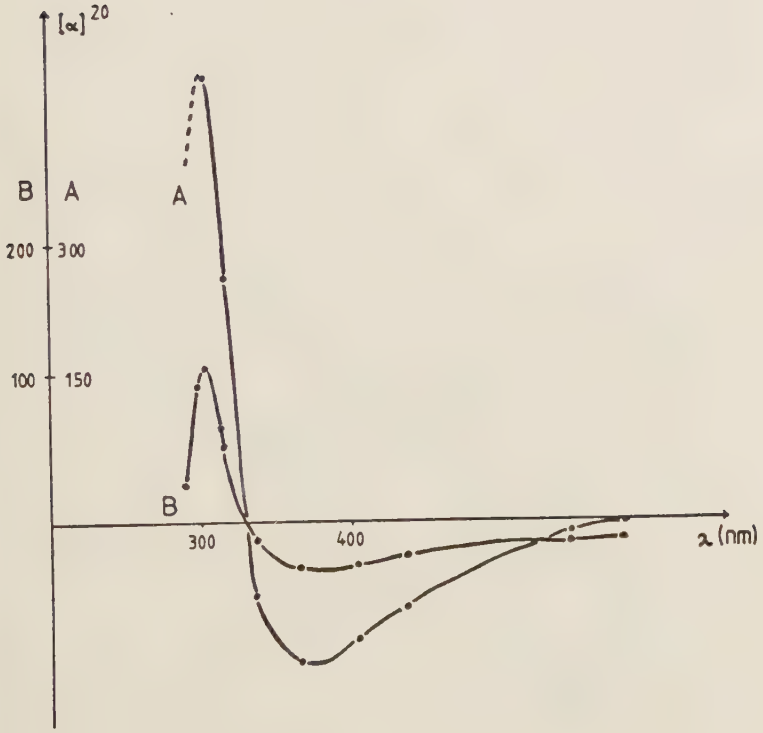


Abb. 17: ORD-Spektrum von Ph(-)-MenP(S)Cl ($S_{(P)}$) in n-Pentan (Kurve A) bzw. CCl_4 (Kurve B).

5.2.3 Kristallstrukturanalysen

Bei der Klärung der Struktur des Reinisomeren I von (-)-Menthylphenylthiophosphorylchlorid Ph(-)-MenP(S)Cl dient das asymmetrische C3-Atom des Menthylrestes als "optisch aktive Sonde". Die Bestimmung der absoluten Geometrie am Phosphor gelingt somit durch normale Kristallstrukturanalyse und ergibt die $S_{(P)}$-Konfiguration. Die Molekülgeometrie ist in Abbildung 18 wiedergegeben.

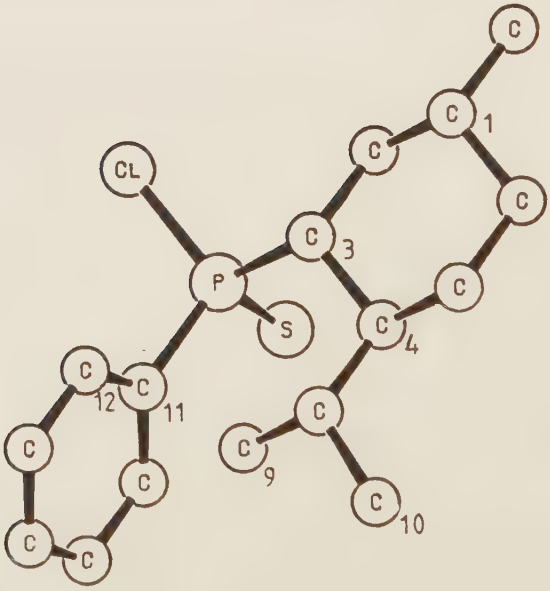


Abb. 18: SCHAKAL-Molekülplot von Ph(-)-MenP(S)Cl [71]

Der Cyclohexanring weist erwartungsgemäß die Sesselkonformation auf, und die Substituenten an C1, C3 und C4 nehmen äquatoriale Positionen ein. Die Isopropylgruppe liegt sehr nahe am Phenylring, wobei sie so ausgerichtet ist, daß die CH_3-9-Gruppe durch die magnetische Anisotropie des Aromaten in größerem Maße beeinflußt wird als CH_3-10.
In Kapitel 6.4.1 wird der Ringstromeffekt auf die chemischen Verschiebungen δC und δH mit Hilfe der Röntgenstrukturdaten quantitativ berechnet und mit den experimentellen NMR-Parametern verglichen, um die Korrelation zwischen der Molekülgeometrie in Lösung und der Festkörperstruktur zu überprüfen.
Die Struktur von Di(-)-menthylthiophosphorylchlorid kann ebenfalls geklärt werden (Abb. 19). Hier fällt auf, daß die PCl- und PS-Bindungslängen fast gleich groß sind (Tab. 17).
Die beiden PC-Bindungslängen sind nicht völlig äquivalent (1,846 und 1,855 Å), was analog auch für eine andere röntgenstrukturanalytisch untersuchte Dimenthylverbindung gilt. So finden KRÜGER und ROBERTS im Di-(-)-menthylphenylphosphan (-)-Men_2PhP für die entsprechenden Abstände die Werte 1,869 und 1,879 Å [72].

Auch im Falle des Di(-)-menthylthiophosphorylchlorids ist es möglich, aus den Röntgenstrukturdaten auf quantitativer Basis eine Beziehung zum NMR-Spektrum in Lösung abzuleiten. Die Berechnung des γ-Effekts nach GRANT und CHENEY [73] ist in Kapitel 6.2.1 explizit beschrieben.
In den Tabellen 16 und 17 werden kristallographische Daten, charakteristische Bindungsabstände sowie Valenz- und Diederwinkel der beiden hier untersuchten Verbindungen zusammengefaßt.

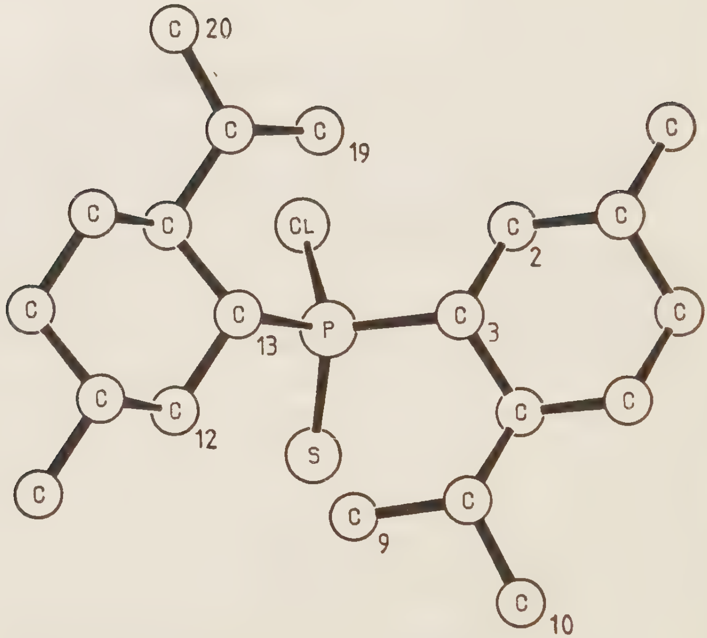


Abb. 19: SCHAKAL-Molekülplot von (-)-$Men_2P(S)Cl$ [71)]

	Ph(-)-MenP(S)Cl	(-)-$Men_2P(S)Cl$
a	8,522	8,518
b	10,235	8,518
c	10,071	26,638
α	90	90
β	95,7	90
γ	90	120
Raumgr.	P21	P32
Z	2	3

Tab. 16: Kristallographische Daten der Thiophosphorylchloride R(-)-MenP(S)Cl (R = Ph, (-)-Men); (Angaben in Angström bzw. Grad)

	Ph-(-)-MenP(S)Cl $S_{(P)}$		(-)-Men_2P(S)Cl	
Bindungs-abstände (Å)	PCl	2,063	PCl	1,985
	PS	1,928	PS	1,983
	PC3	1,840	PC3	1,846
	PC11	1,806	PC13	1,855
Valenz-winkel (°)	CIPS	111,3	CIPS	115,2
	CIPC3	103,7	CIPC3	112,6
	CIPC11	100,1	CIPC13	104,1
	SPC3	114,9	SPC3	104,3
	SPC11	115,8	SPC13	112,2
	C3PC11	109,4	C3PC13	108,4
Dieder-winkel (°)	CIPC3C4	169,4	CIPC3C4	71,6
	CIPC3C2	47,2	CIPC3C2	-164,4
	CIPC11C12	65,6	CIPC13C14	-54,0
	CIPC11C16	-116,3	CIPC13C12	69,9
	SPC3C4	47,7	SPC3C4	-54,0
	SPC3C2	-74,5	SPC3C2	70,0
	SPC11C12	-174,7	SPC13C14	71,3
	SPC11C16	3,4	SPC13C12	164,8

Tab. 17: Charakteristische Bindungsabstände, Valenz- und Diederwinkel von R(-)-MenP(S)Cl (R = Ph, (-)-Men)

5.3 Menthylsubstituierte Diphosphanverbindungen $[R(-)\text{-MenP(X)}]_2Z$ (X = :,S; Z = -,S)

5.3.1 Diastereomerenzuordnung mit Hilfe des $^{31}P\{^1H\}$-Spektrums

Wie in Kapitel 1 schon ausgeführt sind für Verbindungen des Typs $[(R(-)\text{-MenP(X)}]_2Z$ direkte Zuordnungen der Diastereomeren aus den $^{31}P\{^1H\}$- Spektren möglich.
So beobachtet man für Konfigurationen $R_{(P)}\text{-}S_{(P)}$ ein Spektrum vom AB- Typus, während die $S_{(P)}\text{-}S_{(P)}$- und $R_{(P)}\text{-}R_{(P)}$- Isomeren zwei separate Singuletts ergeben.
In günstigen Fällen erhält man ein Spektrenbild, wie es in Abbildung 20 schematisiert dargestellt ist.

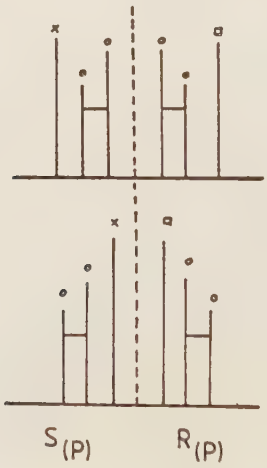


Abb. 20: Schematisiertes $^{31}P\{^1H\}$- Spektrum von diastereomeren Diphosphanderivaten $[R(-)\text{-MenP(X)}]_2$

Nimmt man an, daß gleiche Konfigurationen am Phosphor hier Anlaß zu ähnlichen chemischen Verschiebungen geben, so läßt sich das Spektrum in einen $S_{(P)}$- und einen $R_{(P)}$-Bereich unterteilen. In Abbildung 20 ist eine willkürliche Zuordnung eingetragen.

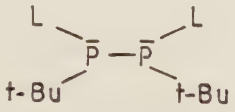
Kennt man die absolute Konfiguration und die NMR- Parameter von einem Diastereomeren, so können auch die NMR- Daten der beiden anderen Isomeren konfigurationsspezifisch zugeordnet werden.

5.3.2 1,2- Di(-)-menthyldiphosphane [R(-)-MenP]$_2$

Die klassische Umsetzung der Chlorphosphane mit Natrium in Dioxan (36) führt nicht mit befriedigenden Ausbeuten zu den gewünschten Diphosphanderivaten.

$$2\ \underset{\underline{9}}{R(-)\text{-MenPCl}} \xrightarrow[-2NaCl]{2Na} \underset{\underline{37}}{[R(-)\text{-MenP}]_2} \qquad (36)$$

Die menthylsubstituierten Chlorphosphane 9 erweisen sich als außerordentlich leicht reduzierbar, so daß die Synthese für R = Me,t-Bu wahrscheinlich unter Nebenreaktion mit dem Lösungsmittel zu sekundären Phosphanen R(-)-MenPH verläuft.
So gelingt auf diesem Wege lediglich die Synthese von 1,2- Di(-)-menthyl- 1,2- ditert.-butyldiphosphan 38 in mäßiger Ausbeute (14%).



38

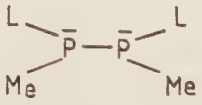
Die Verbindung, die in großen, wasserklaren Prismen kristallisiert, läßt sich durch ihre geringe Löslichkeit in Ligroin von den als Hauptprodukt gebildeten diastereomeren Phosphanen t-Bu(-)-MenPH abtrennen (vgl. exp. Teil). Ihr $^{31}P\{^1H\}$-Spektrum zeigt ein Singulett, d.h. daß gleiche Konfigurationen an den Phosphoratomen vorliegen müssen ($R_{(P)}$-$R_{(P)}$- oder $S_{(P)}$-$S_{(P)}$- Form).

Die beobachtete leichte Reduzierbarkeit der Chlorphosphane 9 zu den PH- Verbindungen ließ folgenden Syntheseweg als besonders günstig erscheinen:

$$4\ \underset{9}{R(-)\text{-MenPCl}} + LiAlH_4 \longrightarrow 4\ \underset{39}{R(-)\text{-MenPH}} + LiAlCl_4 \quad (I$$

$$\underset{9}{} + \underset{39}{} \xrightarrow[-PyHCl]{Py} \underset{37}{[R(-)\text{-MenP}]_2} \quad (I$$

Zunächst ist die Darstellung des sekundären Phosphans 39 erforderlich, das mit äquimolaren Mengen an Chlorphosphan 9 glatt unter HCl- Abspaltung zum Diphosphan 37 kondensiert.
Für die methylsubstituierte Verbindung entsteht auf diesem Weg ein Gemisch aller drei Diastereomeren 40 (Abb. 21).



40

Ihre chemischen Verschiebungen und relativen Ausbeuten sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

$[Me(-)\text{-MenP}]_2$	δP (ppm)	$\%_r$
I	-49,62	63
$R_{(P)}\text{-}S_{(P)}$	-46.69 -54.35 (163.5 Hz)	9
II	-66.61	28

Tab. 18: Chemische Verschiebung δP und relative Ausbeute der diastereomeren Diphosphane $[Me(-)\text{-MenP}]_2$ (I = Tieffeldform, II = Hochfeldform)

Auch hier beobachtet man eine bevorzugte Bildung der Isomeren mit gleicher Konfiguration am Phosphor (I,II).
Die Reaktion verläuft glatt und mit über 70% Ausbeute. Das Isomerengemisch ist destillativ nicht trennbar.

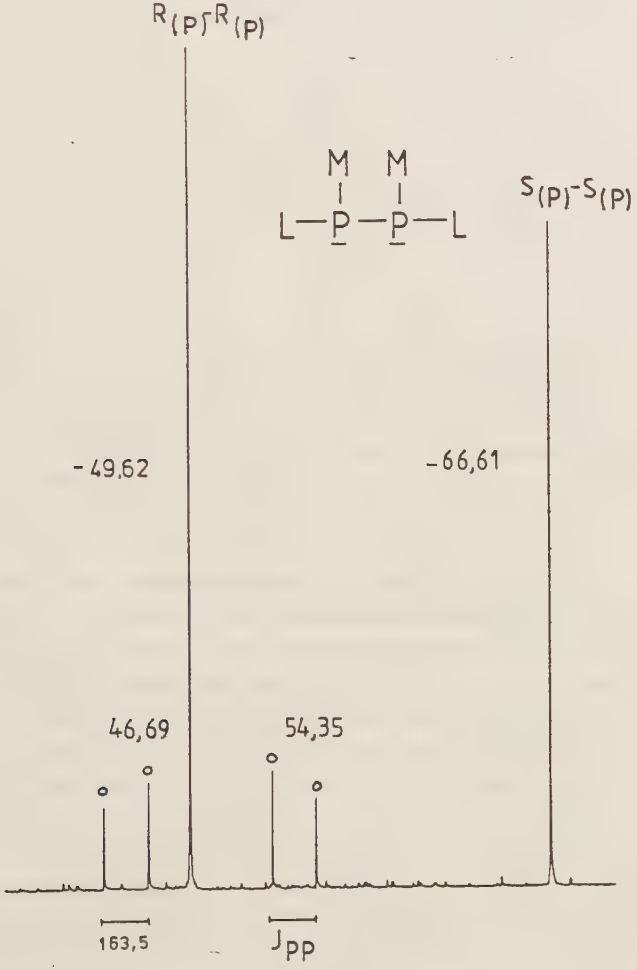


Abb. 21: $^{31}P\{^{1}H\}$- NMR- Spektrum des Diastereomerengemischs von $[Me(-)\text{-}MenP]_2$ (40% in Tol.) mit chemischen Verschiebungen δP (ppm) und Kopplungskonstanten J_{pp} (Hz)

5.3.3 1,2- Di(-)-menthyldiphosphandisulfide [R(-)MenP(S)] (R = Me, Et)

Die Darstellung der menthylsubstituierten Disulfide kann vorteilhaft durch Umsetzung der Chlorphosphane mit H_2S/S_8 erfolgen, wenn neben dem voluminösen Menthylrest ein sterisch kleiner Substituent (R = Me, Et) vorliegt (39).

$$\underset{\underline{9}}{(-)\text{-MenRPCl}} + H_2S \xrightarrow[\text{PyrHCl}]{\text{Pyr}} \underset{\underline{41}}{(-)\text{-MenRP(S)H}} \xrightarrow[\text{PyrHCL}]{\underline{9}/\text{Pyr}}$$

$$\underset{\underline{42}}{(-)\text{MenRP(S)-PR(-)-Men}} \xrightarrow{{}^1/_8S_8} \underset{\underline{43}}{[(-)\text{-MenRP(S)}]_2} \qquad (39)$$

R = Me, Et

Der Verlauf der Umsetzung (39) für R = Me wird $^{31}P\{^1H\}$-spektroskopisch beobachtet (Tab. 19).
In der ersten Reaktionsstufe werden zwei diastereomere Thiophosphane 41 im Verhältnis von ca. 2:1 gebildet. Von drei erwarteten Monosulfidformen 42 treten nur zwei auf, die sich in ihren Kopplungskonstanten deutlich (um 15 Hz) unterscheiden.
In Analogie zu Met-BuP(S)Pt-BuMe wird die Form mit dem kleineren Betrag der Kopplungskonstante dem $R_{(P)}\text{-}S_{(P)}$-Diastereomeren zugeordnet (vgl. Kap. 4.2). Das zweite Monosulfid entspricht einem der beiden möglichen Isomeren mit gleicher Konfiguration an den Phosphoratomen. Mit dieser Zuordnung stimmt auch die Produktverteilung der beiden Disulfide 44 überein, die im letzten Reaktionsschritt entstehen.

Rkts.-stufe	Verbindung	$\delta^{31}P$(ppm)	$\%_r$	$^1J_{PP}$ (Hz)
1	Me(-)-MenP(S)H	$S_{(P)}$ 20,5	65	
		$R_{(P)}$ 12,8	35	
2	Me(-)-MenPP-(-)-MenMe	47,3		
	S	$R_{(P)}$-$S_{(P)}$ -48,4	75	270,0
		46,0		
		I -39,2	25	285,3
3	[Me(-)-MenP(S)]$_2$	50,3		
		$R_{(P)}$-$S_{(P)}$ 44,9	63	55,5
		I 51,6	37	

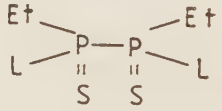
Tab. 19: Umsetzung von Chlor(-)-menthylmethylphosphan Me(-)-MenPCl mit H_2S/S_8; $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten der Reaktionszwischen- und -endstufen (Pyridin)

Durch fraktionierte Kristallisation aus Isopropanol gelingt die Reindarstellung des meso-analogen $R_{(P)}$-$S_{(P)}$-Isomeren (AB-System im $^{31}P\{^1H\}$-Spektrum, Tab. 19). Es bildet kleine, weiße Nadeln.
Das Isomere I wird in Kristallgemischen zusammen mit der $R_{(P)}$-$S_{(P)}$-Form gewonnen.
Durch Säulenchromatographie gelingt eine Trennung, doch die racem-analoge Form kann aus keinem der verwendeten Lösungsmittel (vgl. exp. Teil) zur Kristallisation gebracht werden. Engt man Lösungen von I zur Trockne ein, verbleibt ein hellgrüner, wachsartiger Festkörper von campherartigem Geruch.

Das zu erwartende dritte Isomere von $[Me(-)\text{-}MenP(S)]_2$ wird in keiner der hier durchgeführten Umsetzungen gebildet.
So führt die Sulfurierung des Diastereomerengemischs der Diphosphane 40 gemäß

$$\underset{40}{[Me(-)\text{-}MenP]_2} + {}^1/_4S_8 \longrightarrow \underset{44}{[Me(-)\text{-}MenP(S)]_2} \qquad (40)$$

ebenfalls nur zu den beiden schon beschriebenen Isomeren. Im $^{31}P\{^1H\}$-Spektrum beobachtet man an Stelle der dritten Form zwei Singuletts bei 59,8 bzw. 66,8 ppm, wobei das letztere möglicherweise auf die (-)-Menthylmethyldithiophosphinsäure Me(-)-MenP(S)SH zurückzuführen ist.
Bei der Darstellung der ethylsubstituierten Verbindung 45 nach (39) beobachtet man die Bildung aller drei Diastereomerer (Abb. 22, Tab. 20).



45

Die meso-analoge Form und das Hochfeldisomere II werden in Reinform isoliert.
Da die Kristallstrukturanalyse für II die $R_{(P)}\text{-}R_{(P)}$-Konfiguration ergibt (Kap. 5.3.4), können die beiden anderen Isomeren konfigurationsspezifisch zugeordnet werden (Tab. 20).
Es sei darauf hingewiesen, daß die Umsetzung (39) im Falle der ethylsubstituierten Verbindung nicht zu den Disulfiden verläuft, wenn das Chlorphosphan zu einer vorgelegten H_2S-Lösung getropft wird. Es bilden sich dann aller Wahrscheinlichkeit nach PSP-verknüpfte Zwischenprodukte (vgl. exp. Teil).

$[Et(-)MenP(S)]_2$	δP (ppm)	$\%_r$
$^{R}_{(P)}\text{-}^{S}_{(P)}$	60,3 52,8 (61,0 Hz)	43
$^{S}_{(P)}\text{-}^{S}_{(P)}$	60,4	14
$^{R}_{(P)}\text{-}^{R}_{(P)}$	53,2	43

Tab. 20: Chemische Verschiebungen δP und relative Ausbeuten $\%_r$ der diastereomeren Diphosphandisulfide $[Et(-)\text{-}MenP(S)]_2$ (Reaktionsgemisch, ca. 10% in Pyridin)

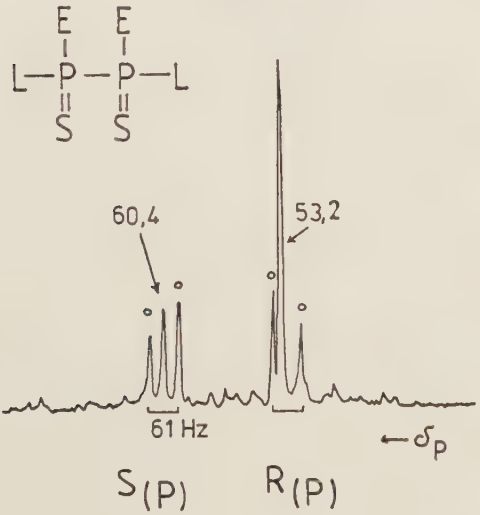


Abb. 22: $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum der drei Diastereomeren von $[Et(-)\text{-}MenP(S)]_2$ mit Zuordnung der absoluten Konfiguration am Phosphor (chemische Verschiebungen δP in ppm, Kopplungskonstante J_{PP} in Hz)

5.3.4 Kristallstrukturanalysen

Die meso-analoge Form von $[Me(-)\text{-}MenP(S)]_2$ fällt aus allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr feinkristallin an.

Erst durch sehr langsame Kristallisation aus Lösungsmittelgemischen (mit Temperaturgradienten) gelingt es, etwas längere, glasklare Nadeln zu züchten.

Eine komplette Kristallstrukturanalyse der Verbindung scheitert jedoch an ihrer Unbeständigkeit im Röntgenstrahl.

Folgende kristallographische Daten können gesammelt werden: Es liegen zwei Moleküle pro Elementarzelle vor. Die Elementarzelle ist tetragonal mit den Kantenlängen a = b = 14,2 A, c = 6,6 A. Der c-Wert ist für den Raumbedarf der Menthylgruppe außerordentlich gering, so daß man annehmen kann, daß das Molekül unter sterischer Spannung steht.

An den Kristallnadeln ist unter dem Mikroskop eine ungewöhnliche Verdrillung zu beobachten, die ebenfalls auf die Instabilität des Kristalls hindeutet.

Ein Isomeres des ethylsubstituierten Disulfids [Et(-)-MenP(S
erweist sich als gut kristallisierende Verbindung (glasklare Nadeln). Die Einkristallzucht gelingt aus Äthanol/Toluol (4/1) - Gemischen.

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die racem-analoge Struktur [60]. Die beiden Phosphoratome besitzen $R_{(P)}$-Konfiguration (Abb. 23).

Erstaunlicherweise liegt hier keine trans-Ständigkeit der sterisch sperrigen Menthylgruppen vor. Vielmehr stehen die Schwefelatome trans, was auch im Falle des Tetrakisethyldiphosphandisulfids $[Et_2P(S)]_2$ beobachtet wird [57].

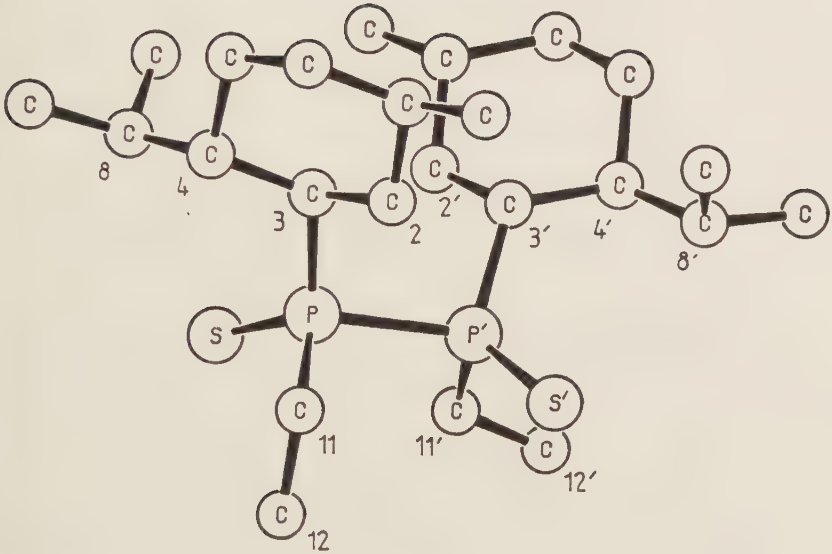


Abb. 23: SCHAKAL-Molekülplot von $[Et(-)-MenP(S)]_2$ [60)]

Die Tabellen 21 und 22 fassen kristallographische Daten, charakteristische Bindungsabstände, Valenz- und Diederwinkel der Verbindung zusammen.

(ortho)rhombisch	
a (Å)	10,470
b	13,460
c	20,120
α (°)	90
β	90
γ	90
$P2_12_12_1$	
Z	2

Tab. 21: Kristallographische Daten von $[Et(-)\text{-}MenP(S)]_2$ $(R_{(p)}\text{-}R_{(P)})$

Bindungsabstände (Å)			
P-P´	2,290		
P-S	1,954	P´-S´	1,963
P-C11	1,805	P´-C11´	1,828
P-C3	1,853	P´-C3´	1,878
Valenzwinkel (°)			
SPP´	110,54	S´P´P	109,85
C11PP´	103,78	C11´P´P	102,63
C3PP´	105,15	C3´P´P	102,96
C11PS	110,89	C11´P´S´	111,74
C3PS	119,18	C3´P´S´	119,51
C11PC3	106,07	C11´P´C3´	108,51
Diederwinkel (°)			
SPP´C11´	+22,3		
SPP´C3	-90,4		
C3PP´C3	+39,5		
C3PP´S´	-88,9		
C11PP´S´	+22,3		
C11PP´C11´	-96,6		

Tab. 22: Charakteristische Bindungsabstände, Valenz- und Diederwinkel von $[Et(-)\text{-}MenP(S)]_2$ $(R_{(P)}\text{-}R_{(P)})$

5.3.5. P,P'-Di(-)-menthyl-P,P'-diphenylbis(thiophosphoryl)sulfan [Ph(-)-MenP(S)]$_2$S

Die Umsetzung von Chlor(-)-menthylphenylphosphan Ph(-)-MenPCl mit H_2S (41) wird NMR-spektroskopisch beobachtet (Tab. 23).

$$\underset{\underline{46}}{\text{Ph(-)-MenPCl}} + H_2S \xrightarrow[-\text{PyHCl}]{\text{Py}} \underset{\underline{47}}{\text{Ph(-)-MenP(S)H}} \xrightarrow[-\text{PyHCl}]{\underline{46}/\text{Py}}$$

$$\underset{\underline{48}}{[\text{Ph(-)-MenP}]_2\text{S}} \xrightarrow{1/4\,S_8} \underset{\underline{49}}{[\text{Ph(-)-MenP(S)}]_2\text{S}} \qquad (41)$$

Im ersten Reaktionsschritt weist das $^{31}P\{^1H\}$-Spektrum im wesentlichen zwei Singuletts auf, die anhand ihrer chemischen Verschiebung den diastereomeren Thiophosphanen 47 zuzuordnen sind.
Nach Zugabe von weiterem Chlorphosphan 46 treten im Bereich um 40 ppm ein AB-System und zwei Singuletts auf, die den drei isomeren Bis(thiophosphinyl)sulfanen 48 entsprechen. Sie reagieren mit elementarem Schwefel erwartungsgemäß zu den drei diastereomeren Bis(thiophosphoryl)sulfanen 49. Die meso-analoge Form von 49 kann als schwerstlösliche Komponente aus einer n-Pentanlösung von den beiden anderen Isomeren abgetrennt werden. Die Substanz fällt aus verschiedenen Lösungsmitteln äußerst feinkristallin an. Die Isomeren I und II sind aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht kristallisierbar (vgl. exp. Teil), können aber in geringen Mengen zusammen mit der $R_{(P)}$-$S_{(P)}$-Form abgetrennt werden.
Das reine $R_{(P)}$-$S_{(P)}$-Isomere von 49 eignet sich besonders gut als Modellsubstanz für NMR-spektroskopische Untersuchungen, da die schwächere Phosphor-Phosphor-Kopplung im Vergleich zu den übrigen Diphosphanderivaten eine Vereinfachung der ^1H- und ^{13}C-Spektren mit sich bringt (Kap. 6.4.3).

Rkts.-stufe	Verbindung	$\delta^{31}P$(ppm)	J_{PP} (Hz)	%
1	Ph(-)-MenP(S)H	I 32,0 II 21,7		27 73
2	$[Ph(-)\text{-}MenP]_2S$	44,7 $R_{(P)}\text{-}S_{(P)}$ 43,4 I 44,1 II 42,7	16,6	22 74 4
3	$[Ph(-)\text{-}MenP(S)]_2S$	82,4 $R_{(P)}\text{-}S_{(P)}$ 74,2 I 81,0 II 76,8	18,5	33 50 17

Tab. 23: Umsetzung von Chlor(-)-menthylphenylphosphan Ph(-)-MenPCl mit H_2S/S_8; $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten der Reaktionszwischen- und -endstufen (Pyridin)

5.4 IR-Daten menthylsubstituierter Organophosphorverbindungen

Die IR-Schwingungsfrequenzen der hier untersuchten Thiophosphorylchloride R(-)-MenP(S)Cl sind in Tabelle 24 angegeben. Für die Verbindungen Et(-)-MenP(S)Cl und (+)-Men(-)-MenP(S)Cl, die als Diastereomerenpaare vorliegen, beobachtet man jeweils zwei PS-Valenzschwingungen.

Verbindung		ν_{PS} (cm^{-1})
(-)-MenP(S)Cl_2	(kap.)	672 vs
Me(-)-MenP(S)Cl	(KBr)	619 vs
Et(-)-MenP(S)Cl	(kap.)	630 s
(2 Isom. 60/40)		610 vs
i-Pr(-)-MenP(S)Cl	(kap.)	615 vs
(2 Isom. 63/37)		
t-Bu(-)-MenP(S)Cl	(KBr)	662 vs
(-)-Men_2P(S)Cl	(KBr)	648 vs
(+)-Men(-)-MenP(S)Cl	(KBr)	646 vs
(2 Isom. 71/29)		640 vs
Ph(-)-MenP(S)Cl	(KBr)	641 vs

Tab. 24: PS-Valenzschwingungen menthylsubstituierter Thiophosphorylchloride R(-)-MenP(S)Cl

Innerhalb der Substitutionsserie Me, Et, i-Pr, t-Bu ist keine einheitliche Veränderung der Größe ν_{PS} beobachtbar. Die Aufweitung des Valenzwinkels innerhalb dieser Reihe kann mit zwei gegenläufigen Effekten auf die PS-Bindung einwirken [32].
So ist in Analogie zum BENT'schen Konzept [74] mit dem Anwachsen des CPC-Winkels eine Schwächung der PS-Bindung verbunden [32]. Nach einem von LETCHER und VAN WAZER [75] entwickelten Modell kann die PS-Bindungsstärke mit größer werdendem CPC-Winkel jedoch auch zunehmen (Zunahme des π-Bindungscharakters) [32].

Beim Übergang vom methyl- zum tert.-butylsubstituierten Produkt dominiert hier offenbar der zweite Effekt.

Ein Vergleich der IR-Spektren der Diphosphandisulfide $[R(-)\text{-MenP(S)}]_2$ (R = Me, Et) zeigt, daß die $R_{(P)}\text{-}S_{(P)}$-Isomeren untereinander ein sehr ähnliches Erscheinungsbild geben (Abb. 24, 25), während sich die $R_{(P)}\text{-}R_{(P)}$-Form von $[Et(-)\text{-MenP(S)}]_2$ deutlich durch ihr bandenreicheres Spektrum abhebt (Abb. 24).
Man beobachtet für alle drei Verbindungen jeweils zwei PS-Valenzschwingungen (Tab. 25), die im Falle von $R_{(P)}\text{-}S_{(P)}\text{-}[Et(-)\text{-MenP(S)}]_2$ sehr unterschiedliche Intensitäten aufweisen.

$[R(-)\text{-MenP(S)}]_2$		ν_{PS} (cm^{-1})
R = Me	$R_{(P)}\text{-}S_{(P)}$	600 vs
		590 vs
	$R_{(P)}\text{-}S_{(P)}/S_{(P)}\text{-}S_{(P)}$	599 vs
		596 vs
		589 vs
Et	$R_{(P)}\text{-}S_{(P)}$	592 w
		578 vs
	$R_{(P)}\text{-}R_{(P)}$	594 s
		581 vs

Tab. 25: PS-Valenzschwingungen menthylsubstituierter Diphosphandisulfide

Durch Röntgenstrukturanalyse werden für $R_{(P)}\text{-}R_{(P)}\text{-}[Et(-)\text{-MenP(S)}]_2$ zwei verschiedene PS-Bindungslängen (1,954 und 1,960 A) ermittelt (Kap. 5.3.4). Da für die Diastereomeren von $[Met\text{-}BuP(S)]_2$ eine inverse Beziehung von PS-Bindungslänge und Schwingungsfrequenz nachgewiesen wird (Kap. 3.8), sollte auch hier die größere Frequenz (ν_{PS} = 594 cm^{-1}) dem kleineren Bindungsabstand entsprechen.

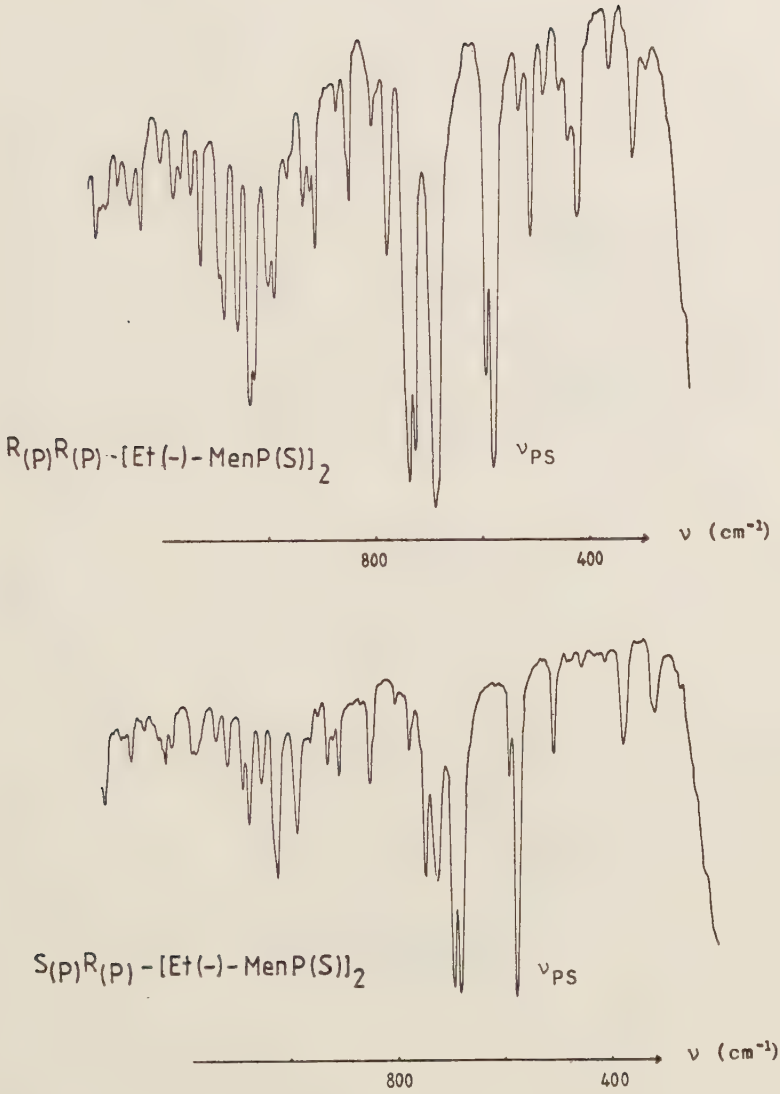


Abb. 24: Ausschnitte aus den IR-Spektren von $[Et(-)\text{-}MenP(S)]_2$ ($R_{(P)}$-$R_{(P)}$- und $S_{(P)}$-$R_{(P)}$-Formen) (KBr)

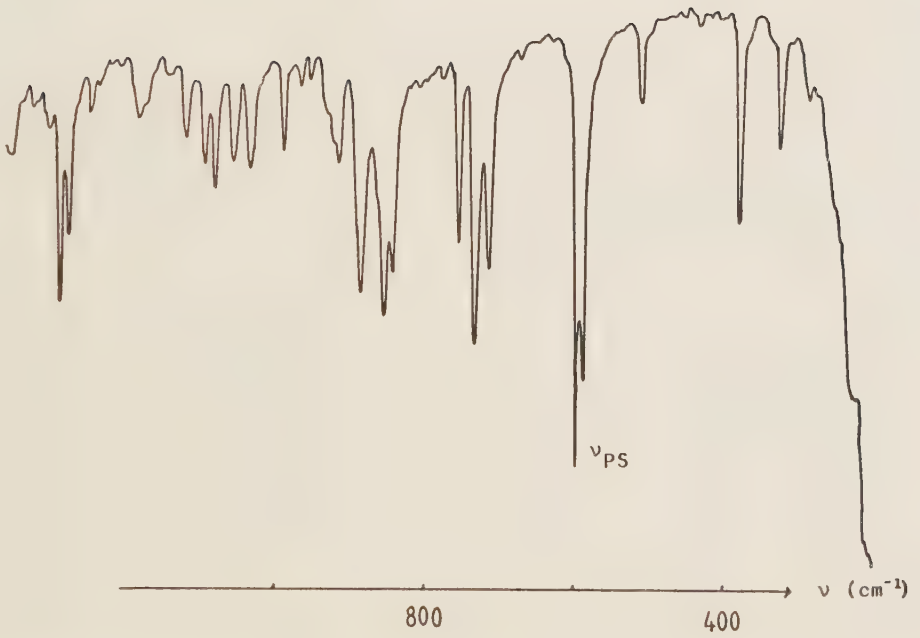


Abb. 25: Ausschnitt aus dem IR-Spektrum von
S...-B...-[Me(-)-MenB(S)] (KBr)

6. NMR-spektroskopische Untersuchungen an menthylsubstituierten Organophosphorverbindungen mit Hilfe ein- und zweidimensionaler Methoden

Der Menthylsubstituent zeichnet sich durch zehn individuelle ^{13}C- und dreizehn verschiedene ^{1}H-Resonanzen aus.
Bei den $^{13}C\{^{1}H\}$-Spektren der monomenthylsubstituierten Verbindungen ((-)-MenPCl_2, (-)-MenP(S)Cl_2) sowie Reinisomeren von R(-)-MenP(S)Cl (R = Me, t-Bu, Ph) ist eine spinspezifische Zuordnung weitgehend mit Hilfe schon bekannter Referenzsubstanzen [76-78] möglich. So findet man in allen hier untersuchten ^{13}C-Spektren die gleiche Reihenfolge der chemischen Verschiebungen δC wie in (-)-Menthylchlorid Abb. 26).

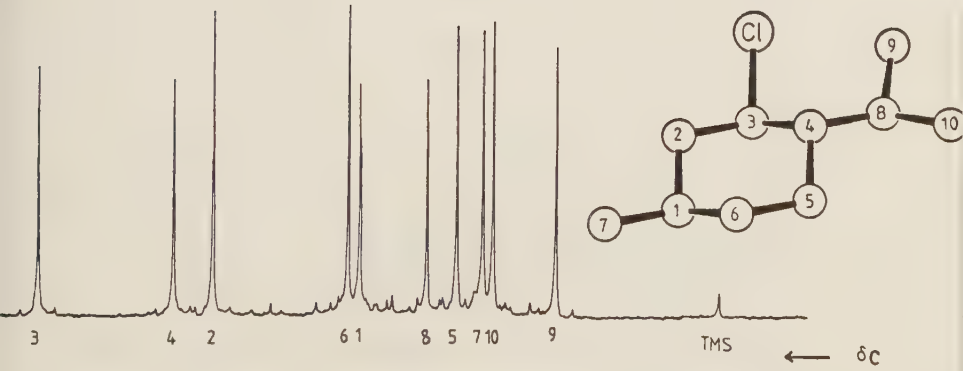


Abb. 26: 22.63 MHz $^{13}C\{^{1}H\}$-Spektrum von (-)-MenCl (40% in C_6D_6/TMS)

Versuche zur Direktanalyse von ^1H-Spektren treffen allerdings auch bei Verbindungen mit nur einem Menthylring auf beträchtliche Schwierigkeiten, da die komplexen Spinsysteme nur geringe Unterschiede ihrer chemischen Verschiebung δH aufweisen (die meisten Protonenresonanzen liegen im Bereich von 0 bis 2,5 ppm). Hier können $^1H/^1H$-Korrelations- und $^1H/^1H$ J-aufgelöste Spektroskopie vorteilhaft eingesetzt werden, was nicht nur die Zuordnung der einzelnen Frequenzen, sondern auch die Bestimmung einer Reihe von Kopplungskonstanten ermöglicht.

Ein zusätzliches Problem tritt in Verbindung mit intramolekular diastereotopen Menthylresten auf ((-)-$Men_2P(S)Cl$, $R_{(P)}$-$S_{(P)}$-Formen von $[R(-)\text{-MenP(S)}]_2$), bei denen sich alle ^1H- und ^{13}C-Parametersätze verdoppeln.

Die ringspezifische Zuordnung gelingt hier durch Kombination verschiedener Impulstechniken und Doppelresonanzmethoden. Tabelle 26 gibt eine Übersicht über die angewandten Meßmethoden.

Kernsorte	Multipelresonanzmeth.	Impulstechniken
^1H	$^1H\{^1H\}$, $^1H\{^{31}P\}$	homonukleare 2D J-aufgelöste Spektroskopie [79,80]
		homonukleare Korrelation (COSY [a], SECSY [b])
^{13}C	$^{13}C\{^1H\}$,	DEPT [22], ADEPT [21]
	$^{13}C\{^1H\}\{^{31}P\}$	heteronucleare Korrelation $^1H/^{13}C$ [85,86], $^1H/^{31}P$ [87,

a) Correlated Spectroscopy [81-83]

b) Spin-Echo-Correlated-Spectroscopy [80,84]

Tab. 26 : Angewandte Entkopplungs- und Impulstechniken

6.1 Dichlor(-)-menthylphosphan und (-)-Menthylthiophosphoryldichlorid (-)-MenP(X)Cl_2 (X = :,S)

Dichlor(-)-menthylphosphan (-)-MenPCl_2 [89] und (-)-Menthylthiophosphoryldichlorid (-)-MenP(S)Cl_2 stellen in dieser Serie die NMR-spektroskopisch einfachsten Verbindungen dar. In ihren $^{13}C\{^1H\}$-Spektren beobachtet man PC-Kopplungen, deren unterschiedliche Größen die Zuordnung erleichtern (Abb. 27).

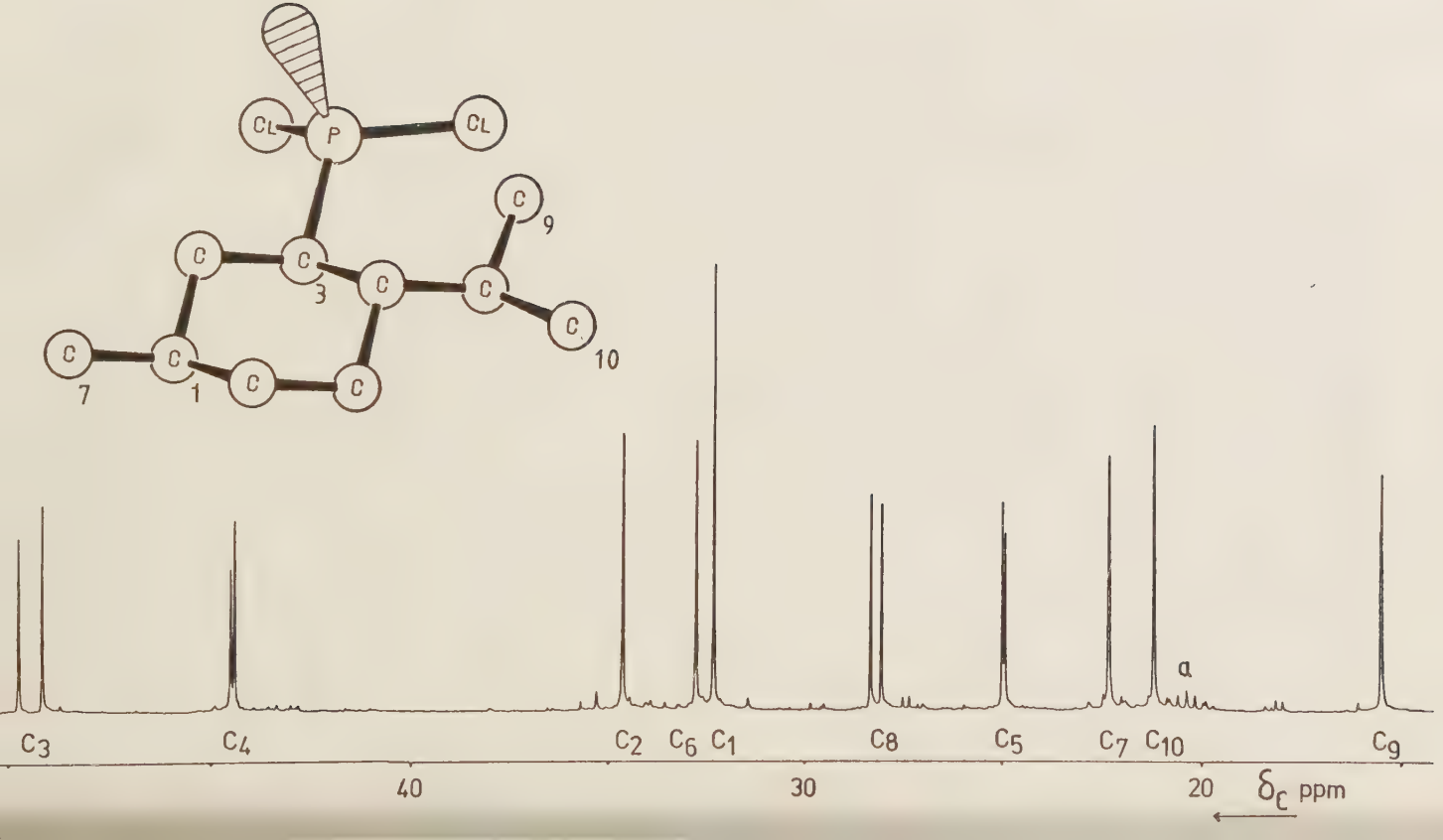
Tabelle 27 gibt eine Übersicht über ihre chemischen Verschiebungen δC und Kopplungskonstanten J_{PC}. Die δC-Werte von (-)-Menthylchlorid sind zum Vergleich angegeben.

C_i	(-)-MenCl δC [a]	(-)-MenPCl_2 δC	(-)-MenPCl_2 J_{PC} [a]	(-)-MenPCl_2 δC	(-)-MenPCl_2 J_{PC} [b]	(-)-MenP(S)Cl_2 δC	(-)-MenP(S)Cl_2 J_{PC} [c]
1	34,42	32,36	0	32,37	0	32,93	19,4
2	48,00	34,63	0	34,65	0	36,97	5,0
3	64,08	49,41	52,9	49,42	53,2	58,88	58,0
4	51,64	44,38	8,8	44,42	8,9	46,07	3,7
5	25,45	25,02	5,9	24,02	6,1	24,39	20,2
6	35,49	32,78	1,5	32,81	0	33,88	3,1
7	22,98	22,32	0	22,36	0	22,23	0
8	28,24	28,22	26,3	28,24	24,4	27,78	0,2
9	16,22	15,51	2,2	15,51	2,4	15,57	0
10	22,04	21,22	0	21,23	0	21,34	0

a) 22,63 MHz, 40% in C_6D_6/TMS, 1[+]
b) 90,52 MHz, 40% in $C_6D_5CD_3$/TMS, 4
c) 75,45 MHz, 22,5% in C_6D_6/TMS, 11

Tab. 27 : $^{13}C\{^1H\}$-Daten der Verbindungen (-)-MenCl, (-)MenPCl_2 und (-)-MenP(S)Cl_2

[+] Die Kennziffern 1 bis 12 beziehen sich hier und im folgenden Text auf den NMR-Spektrometertyp. Die dazugehörige Auflistung befindet sich im experimentellen Teil der Arbeit.


Cl
P
Cl
C
9
C
C
3
C
C
C
10
C
7
C
1
C
C
a
C3
C4
C2
C6
C1
C8
C5
C7
C10
C9
40
30
20
δC ppm

Die Kohlenstoffatome in unmittelbarer Nachbarschaft zum Phosphorkern (C2, C3, C4) weisen in der P(V)-Verbindung (-)-MenP(S)Cl_2 erwartungsgemäß tieffeldverschobene Frequenzen auf.
Auffallend ist das inverse Verhalten der vicinalen Kopplungskonstanten $^3J_{PC}$ (unterstrichene Werte in Tab. 27) beim Übergang von drei- auf fünfwertigen Phosphor. In Kapitel 6.2.3 wird darüber ausführlicher berichtet.
Das ^{1}H-Spektrum von (-)-MenPCl_2 zeigt zwischen 0 und 2,5 ppm den komplexen Bereich der neun cycloaliphatischen Protonen, ferner die Resonanzen der Methyl- bzw. Isopropylgruppen (Abb. 28).
Die Zuordnung der individuellen ^{1}H-Parameter erfolgt durch 2D-Korrelationsspektren (skalar korreliert, J-aufgelöst) (Abb. 29,30, Tab. 28,29) und wird durch ^{1}H{^{1}H}-Doppelresonanz bestätigt (Tab. 28).

H_i	δH	Einstrahlung mit ν_2 für H_i	Doppelresonanzeffekt in ν_1 für H_i
1ax	1,279	1ax	2ax 2eq 6ax 6eq 7
2ax	1,181	2ax	2eq 3ax
2eq	2,259	2eq	1ax 2ax 3ax
3ax	1,783	3ax	2ax 4ax
4ax	1,416	4ax	3ax 5ax 5eq
5ax	0,998	5ax	4ax 5eq 6ax 6eq
5eq	1,650	5eq	4ax 5ax
6ax	0,835		
6eq	1,673	6eq	5ax
7	0,911	7	1ax
8	2,216	8	4ax 9 10
9	0,873		
10	0,798		

Tab. 28: 360 MHz ^{1}H-NMR-Daten und ^{1}H{^{1}H}-Doppelresonanz für (-)-MenPCl_2 (40% in $C_6D_5CD_3$/TMS,4)[89]

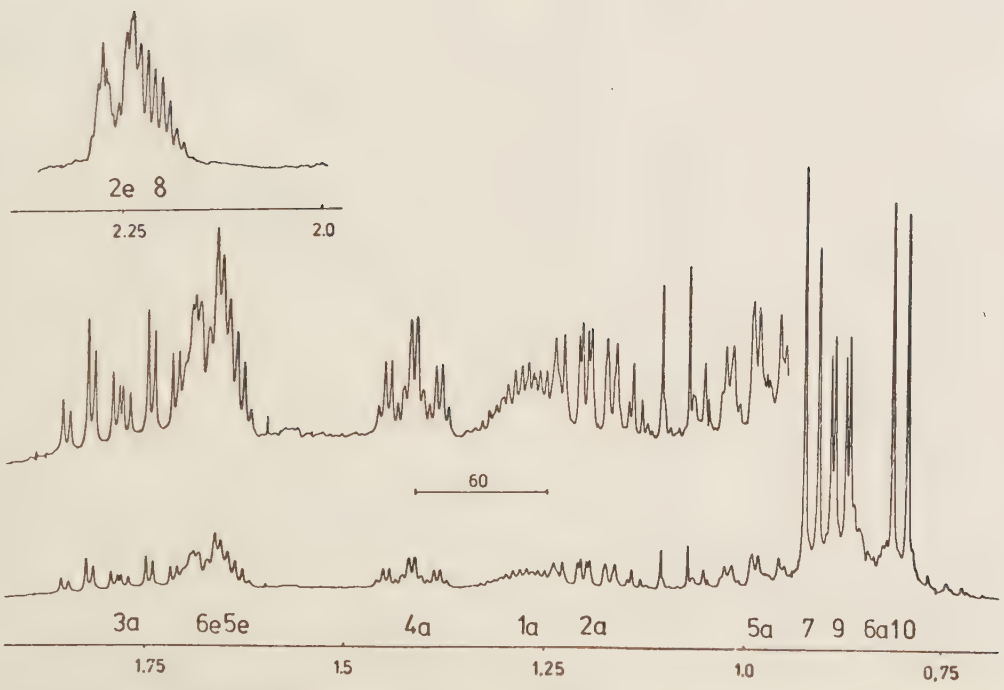


Abb. 28: 360 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von (-)-MenPCl$_2$ ($C_6D_5CD_3$/TMS, 4)

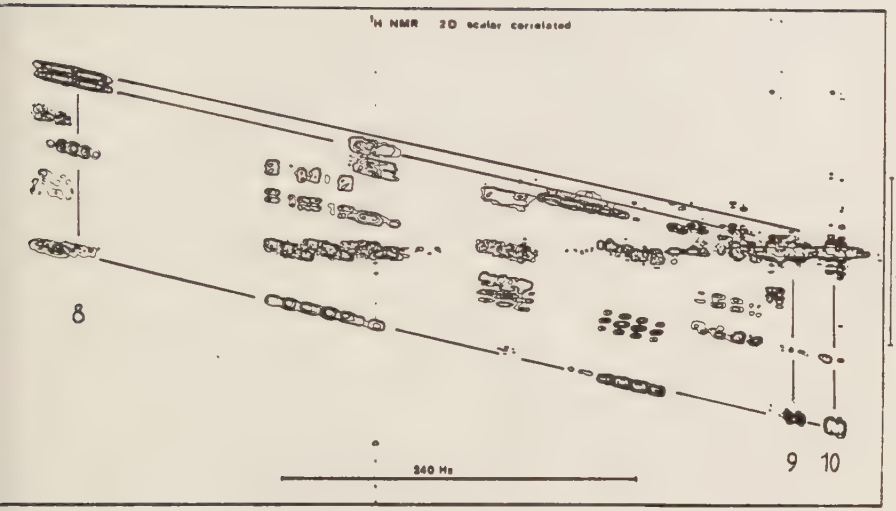


Abb. 29: 360 MHz ^{1}H-2D-NMR-Spektrum skalar korreliert von (-)-$MenPCl_2$

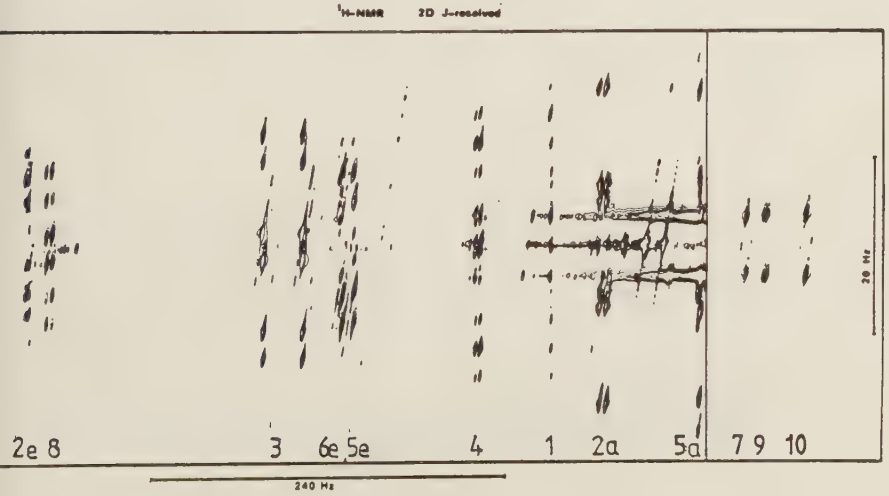


Abb. 30: 360 MHz ^{1}H-2D-NMR-Spektrum J-aufgelöst von (-)-$MenPCl_2$

Kopplungskonstanten		(Hz)
$^2J_{HH}$	2ax 2eq	(-)11,9
	5ax 5eq	(-)11,5
$^3J_{HH}$(fix)	3ax 4ax	11,3
	4ax 5ax	11,5
	4ax 5eq	3,2
$^3J_{HH}$(rot)	4ax 8	3,2
	1ax 7	6,3
	8 / 9	6,7
	8 / 10	6,8
$^2J_{PH}$	P3ax	(-)26,8
$^3J_{PH}$(fix)	P2ax	4,8
	P2eq	2,0
	P4ax	3,2
	P8	4,1
	P9	1,7

Tab. 29: Kopplungskonstanten in (-)-MenPCl$_2$ erhalten durch Direktanalyse aus 360 MHz ^{1}H-NMR- und 2D-NMR-Spektren [89)]

Man findet einen ungewöhnlich großen Betrag der Kopplungskonstanten $^2J_{PH}$ = (-)26,8 Hz (Tab. 29). Für die $^3J_{PH}$-Beziehungen liegen folgende Werte vor:

Peq H2ax = 4,8 Hz Peq H2eq = 2,0 Hz

Peq H4ax = 3,3 Hz

Für die $^3J_{PH}$-Beziehung zum äquatorialen Wasserstoffatom wird hier ein kleinerer Wert gefunden als für die Kopplungen des äquatorialen Phosphoratoms zu den axialen Wasserstoffen (Anti-Karplus-Verhalten).

Durch die sterischen Voraussetzungen des starren Cyclohexanskeletts beobachtet man weiterhin eine signifikante $^4J_{PH}$-Kopplung (PH_8) von 4,1 Hz.

Interessanterweise spalten die ^{1}H-Resonanzen einer der beiden Methylgruppen des Isopropyrestes mit einer

PH-Kopplung von 1,7 Hz auf. Es ist möglich, daß Wechselwirkungen des Elektronenpaares am Phosphor mit der räumlich benachbarten Methylgruppe für den Kopplungseffekt verantwortlich sind (sog. "through-space"-Kopplung).
Die Zuordnung der ^{1}H-NMR-Daten von (-)-Menthylthiophosphoryldichlorid gelingt ebenfalls durch ^{1}H/^{1}H-skalar korrelierte und J-aufgelöste 2D-NMR-Spektren (Abb. 31,32; Tab. 30,31)

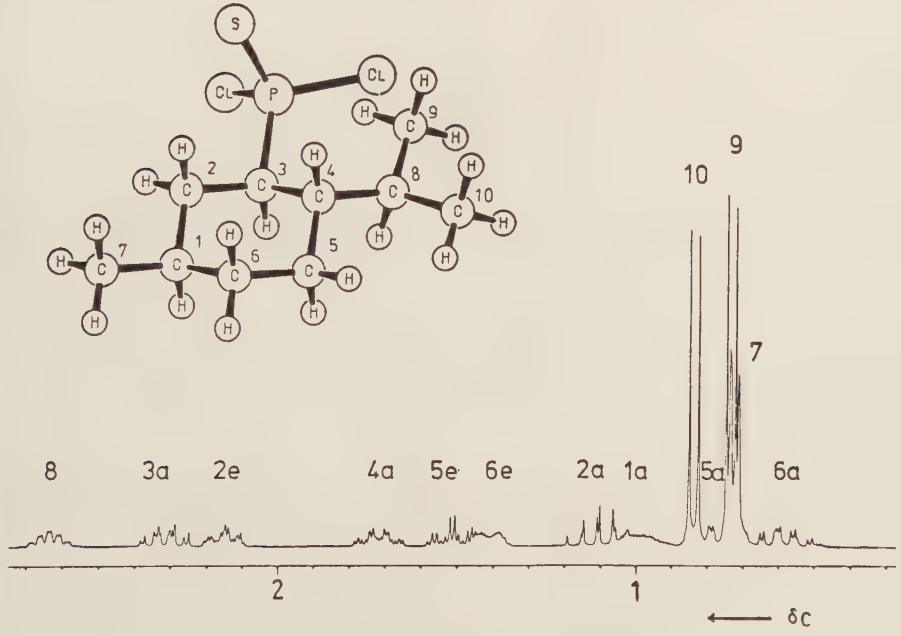


Abb. 31: 300 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von (-)-MenP(S)Cl_2 (28% C_6D_6/TMS)

Hi	$\delta H^{a)}$	$\delta H^{b)}$
1ax	0,911	0,996
2ax	1,075	1,083
2eq	2,125	2,148
3ax	2,264	2,315
4ax	1,712	1,716
5ax	c)	0,763
5eq	1,464	1,516
6ax	0,522	0,578
6eq	1,344	1,411
7	0,687	0,724
8	2,663	2,636
9	0,716	0,738
10	0,832	0,842

a) 200 MHz, 17% in C_6D_6/TMS, 2
b) 300 MHz, 28% in C_6D_6/TMS, 11
c) Signal liegt unter H10

Tab. 30: Chemische Verschiebungen δH(ppm) für (-)-MenP(S)Cl_2

Kopplungskonstanten		(Hz)
$^3J_{HH}$(rot)	lax 7	6,2 (br.)
	8 / 9	7,0
	8 / 10	6,6
$^2J_{PH}$	P3ax	10,8
$^3J_{PH}$(fix)	P2ax	9,5
	P2eq	10,8
	P4ax	8,8
$^4J_{PH}$	P5eq	12,2
$^5J_{PH}$	P6eq	6,4

Tab. 31: Kopplungskonstanten in (-)-MenP(S)Cl_2, erhalten durch Direktanalyse aus 300 MHz ^{1}H-NMR- und 2D-NMR-Spektren

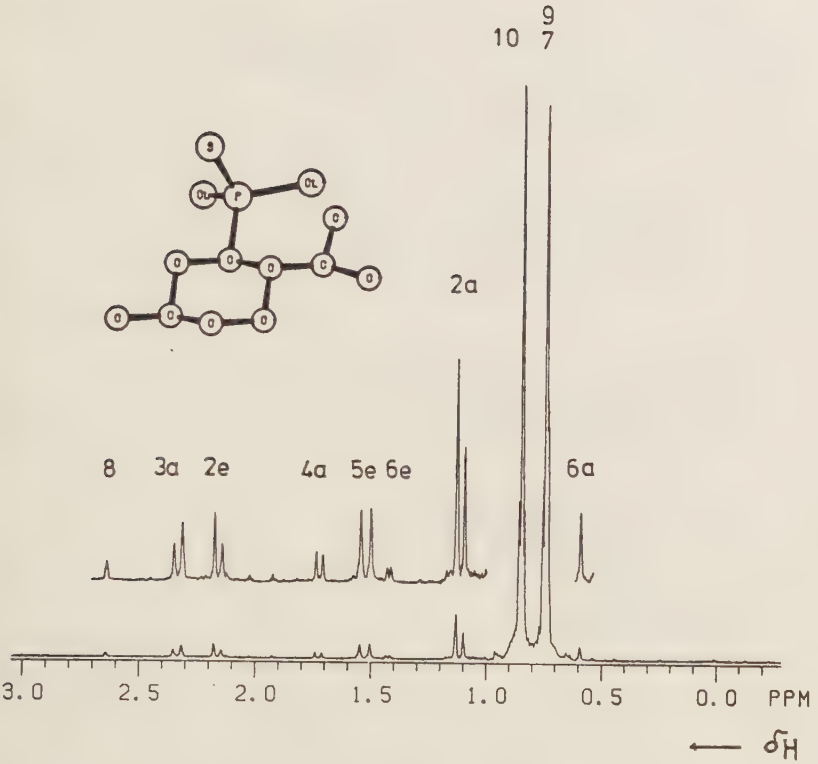


Abb. 32: Projektion des 300 MHz 2D ^{1}H-NMR-Spektrums von (-)-MenP(S)Cl_2, J-aufgelöst

Vergleicht man die P(V)- mit der P(III)-Verbindung, so fällt die deutliche Tieffeldverschiebung der Protonen H3, H4 und H8 im (-)-MenP(S)Cl_2 auf.
Die chemischen Verschiebungen der Atome H2a und H2e, die ebenfalls in Nachbarschaft zum Phosphorkern liegen, werden durch die Veränderung der Koordination nur wenig beeinflußt.
Die PH-Kopplungen verändern sich auffällig gegenüber der

P(III)-Verbindung (Tab. 31). So ist die $^{2}J_{PH}$-Kopplung vom Betrag her deutlich kleiner geworden und von den fixierten vicinalen Positionen koppelt die äquatoriale H2e am stärksten zum Phosphor.
Durch $^{1}H/^{13}C$-Verschiebungskorrelation kann auch die Beziehung zum $^{13}C\{^{1}H\}$-Spektrum eindeutig hergestellt werden (Abb. 33), was die Richtigkeit der hier getroffenen δC- und δH-Zuordnungen beweist.

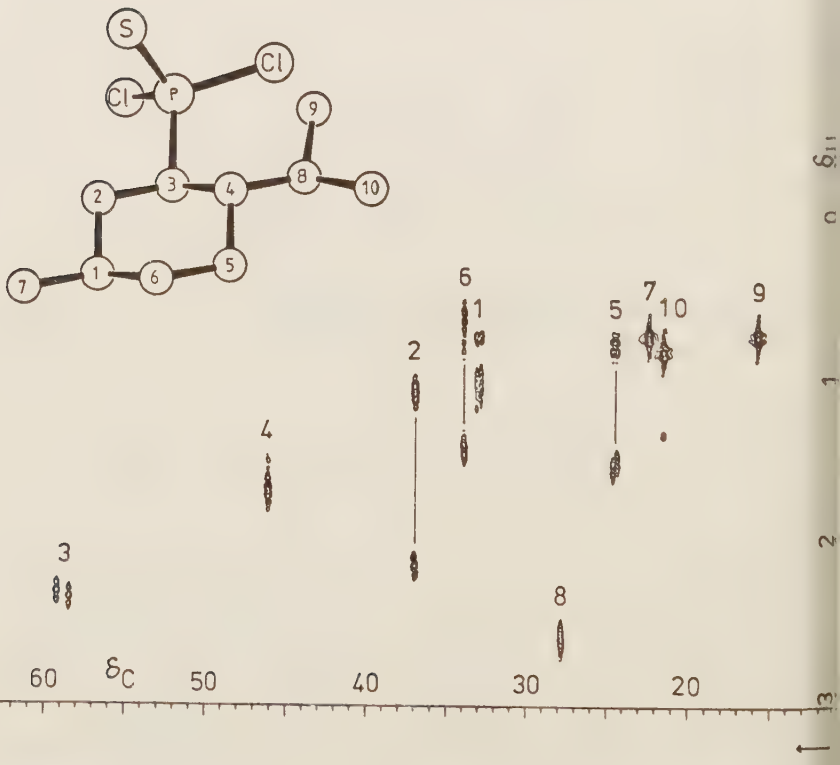


Abb. 33: $^{1}H/^{13}C$-2D-Verschiebungskorrelationsspektrum von (-)-MenP(S)Cl_2

6.2 Menthylsubstituierte Dialkylchlorphosphane R(-)-MenPCl und Thiophosphorylchloride R(-)-MenP(S)Cl

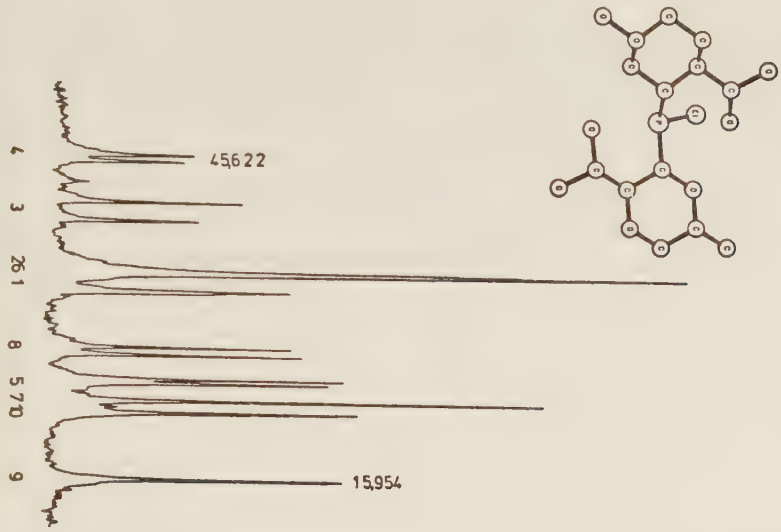
6.2.1 Dimenthylsubstituierte Chlorphosphanverbindungen $Men_2P(X)Cl$ (X = :, S)

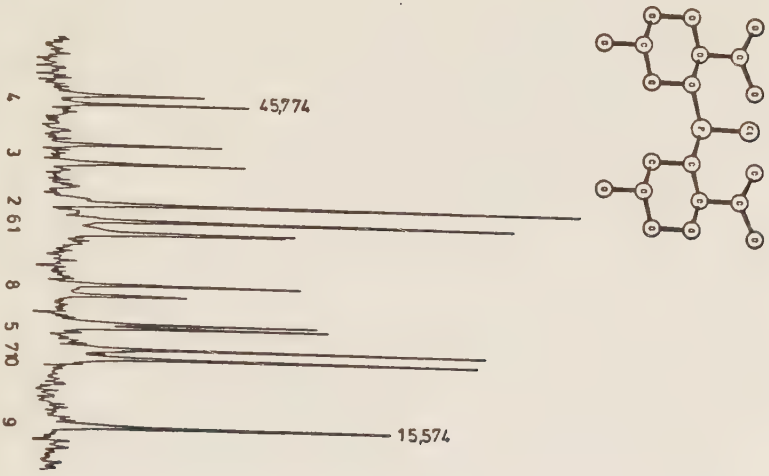
In den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren der P(III)-Verbindungen (-)-Men_2PCl und (+)-Men(-)-MenPCl sieht man jeweils nur zehn separate Resonanzlinien bedingt durch einen raschen Halogenaustausch (Abb. 34).
Für (-)-Men_2PCl liegen allerdings einige Signale mit größerer Linienbreite vor (C_1, C_2, C_4, C_6).
Abbildung 34 zeigt einen Vergleich der beiden Spektren; Tabelle 32 gibt die dazugehörigen ^{13}C-Daten an.

C_1	(-)-Men_2PCl δC	(-)-Men_2PCl J_{PC}	(+)-Men(-)-MenPCl δC	(+)-Men(-)-MenPCl J_{PC}
1	33,43	0	33,58	3,4
2	35,18	0	35,24	0
3	40,68	39,5	40,72	37,8
4	45,62	15,5	45,77	18,9
5	25,19	8,6	25,11	8,6
6	35,02	0	34,72	0
7	23,25	0	22,79	0
8	27,92	15,5	28,30	22,4
9	15,95	0	15,57	0
10	22,18	0	21,88	0

Tab. 32 : 22,630 ^{13}C-Daten der Dimenthylchlorphosphane (-)-Men_2PCl und (+)-Men(-)-MenPCl (5% in PCl_3/TMS, D_2O extern)

Da sich (-)-Men_2PCl in den herkömmlichen Lösungsmitteln langsam zersetzt (es werden Reaktionen mit C_6D_6, $CDCl_3$, TMS u.a.beobachtet), wird für die ^{13}C- und ^{31}P-Spektren PCl_3


45,622
15,954
4 3 2 6 1 8 5 7 10 9


45,774
15,574
4 3 2 6 1 8 5 7 10 9

als Solvens benutzt und mit D_2O extern gelockt.
Eine Komproportionierung gemäß:

$$PCl_3 + Men_2PCl \rightleftharpoons 2\ MenPCl_2 \qquad (42)$$

findet dabei nicht statt.
Die Messung der Protonenspektren erfolgt ebenfalls in PCl_3 unter Zugabe geringer Mengen von $CDCl_3$ (5% v/v) als interner Locksubstanz (Tab. 33).

	(+)-Men(-)-MenPCl [a]		(-)-Men_2PCl [b]	
H_i	δ H(ppm)	$^3J_{HH}$(Hz)	δ H(ppm)	$^3J_{HH}$(Hz)
7	0,932	6,4	0,910	6,6
8	2,269			
9	0,943	6,8(0,8)[c]	0,928	6,8
10	0,744	7,0	0,799	6,7

a) 200 MHz, 5% in $PCl_3/CDCl_3$, 2
b) 90 MHz, 5% in $PCl_3/CDCl_3$, 1
c) Fernkopplung $^5J_{PH}$

Tab. 33: ^{1}H-NMR-Daten von (+)-Men(-)MenPCl und (-)Men_2PCl, durch Direktanalyse ermittelt

Die Zuordnung von H7 ergibt sich aus der kleineren $^3J_{HH}$-Kopplung, die durchgehend in allen hier untersuchten Menthylverbindungen beobachtet wird. H9 und H10 werden in Analogie zu (-)-$MenPCl_2$ durch die Differenz ihrer chemischen Verschiebungen und das Auftreten einer Fernkopplung $^5J_{PH9}$ (für (+)-Men(-)-MenPCl) zugeordnet.

In den ^{1}H- und ^{13}C-Spektren der Thiophosphorylchloride (+)-Men(-)-MenP(S)Cl und (-)-$Men_2P(S)Cl$ treten erwartungsgemäß doppelte Parametersätze auf, einmal bedingt durch die Diastereotopie der Menthylgruppen ((-)-$Men_2P(S)Cl$)

und zum anderen durch das Vorhandensein zweier verschiedener Diastereomerer ((+)-Men(-)-MenP(S)Cl), die in unterschiedlicher Population auftreten (die Kristallisate liegen als 71/29- bzw. 64/36-Gemische zugunsten des Isomeren I[+] vor).

Ein $^1H/^1H$ homokorreliertes Spektrum (COSY) erfaßt die chemischen Verschiebungen δH von (-)-$Men_2P(S)Cl$ weitgehend ringspezifisch (Abb. 35,36; Tab. 34).

Die Zugehörigkeit der H1- (und damit auch der H7-) Protonen kann - wahrscheinlich aufgrund eines abweichenden Relaxationsverhaltens - im 2D-Experiment nicht vollständig geklärt werden.

H_I	δH (Ring 1)	δH (Ring 2)[a]	δH (Ring 1)	δH (Ring 2)[b]
1ax	1,132		1,126	1,126
	1,101			
2ax	1,378	1,215	1,406	1,231
2eq	1,718	1,800	1,749	1,835
3ax	2,191	2,264	2,215	2,295
4ax	1,891	2,094	1,921	2,127
5ax	0,987	0,975	c)	c)
5eq	1,691	1,656	1,670	1,670
6ax	0,736	0,755	0,761	0,761
6eq	1,537	1,507	1,517	1,517
7	0,781		0,783	
	0,798		0,795	
8	3,511	2,875	3,552	2,919
9	1,003	0,853	1,026	0,867
10	0,941	0,964	0,956	0,981

a) 400 MHz, ca.10% in C_6D_6/TMS, 6

b) 360 MHz, 5% in C_6D_6/TMS, 4

c) Signale liegen unter H9

Tab. 34 : ^1H-Daten von (-)-$Men_2P(S)Cl$

[+] Die Bezeichnungen I bzw. II von Diastereomeren kennzeichnen hier und im folgenden Text die Tieffeld- bzw. Hochfeldform im $^{31}P\{^1H\}$-Spektrum.

Die Kennzeichnungen 1 und 2 für intramolekular diastereotope Menthylringsysteme sind willkürlich gewählt, wenn wie im Falle des (-)-$Men_2P(S)Cl$ die Unterscheidungsmöglichkeit über das Phosphorspektrum entfällt.

Abbildung 37 zeigt einige Doppelresonanzversuche, die die 2D-Ergebnisse für die Protonen H9 und H10 bestätigen. Gleichzeitig wird hier aber auch verdeutlicht, welche Grenzen der DR-Technik gesetzt sind, da sie auf relativ gut separierte Einstrahlfrequenzen (hier: ν_{H8}) angewiesen ist.

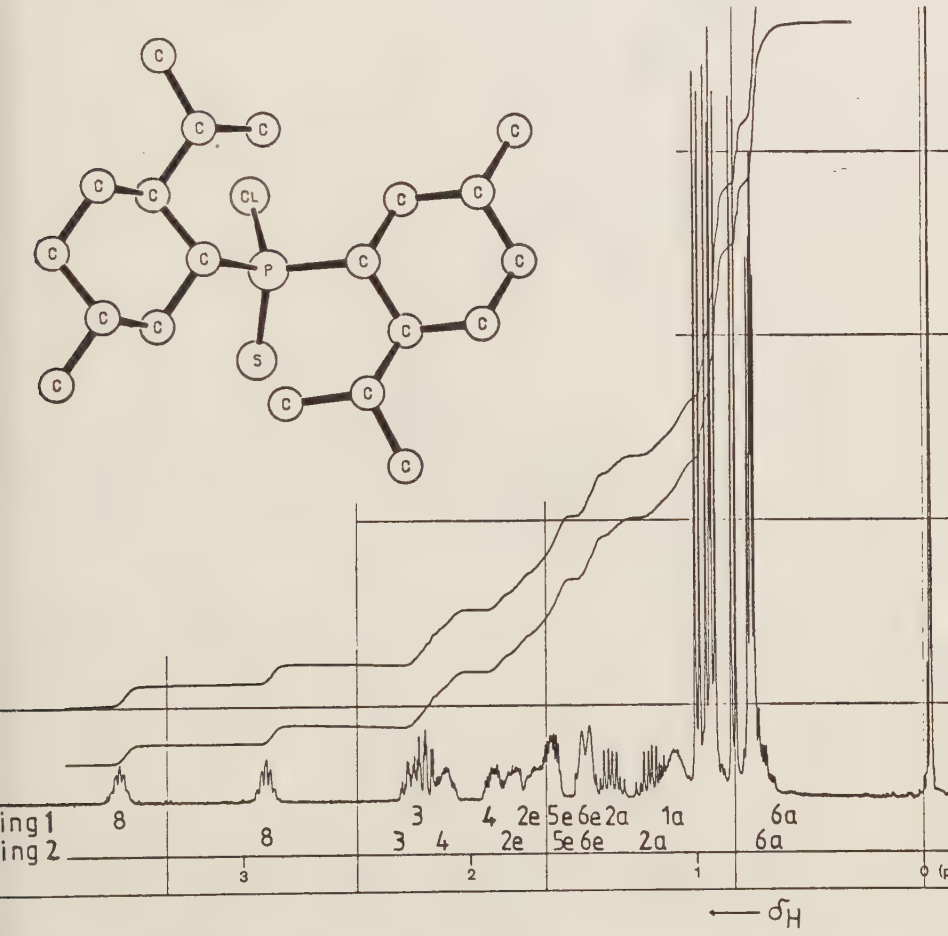
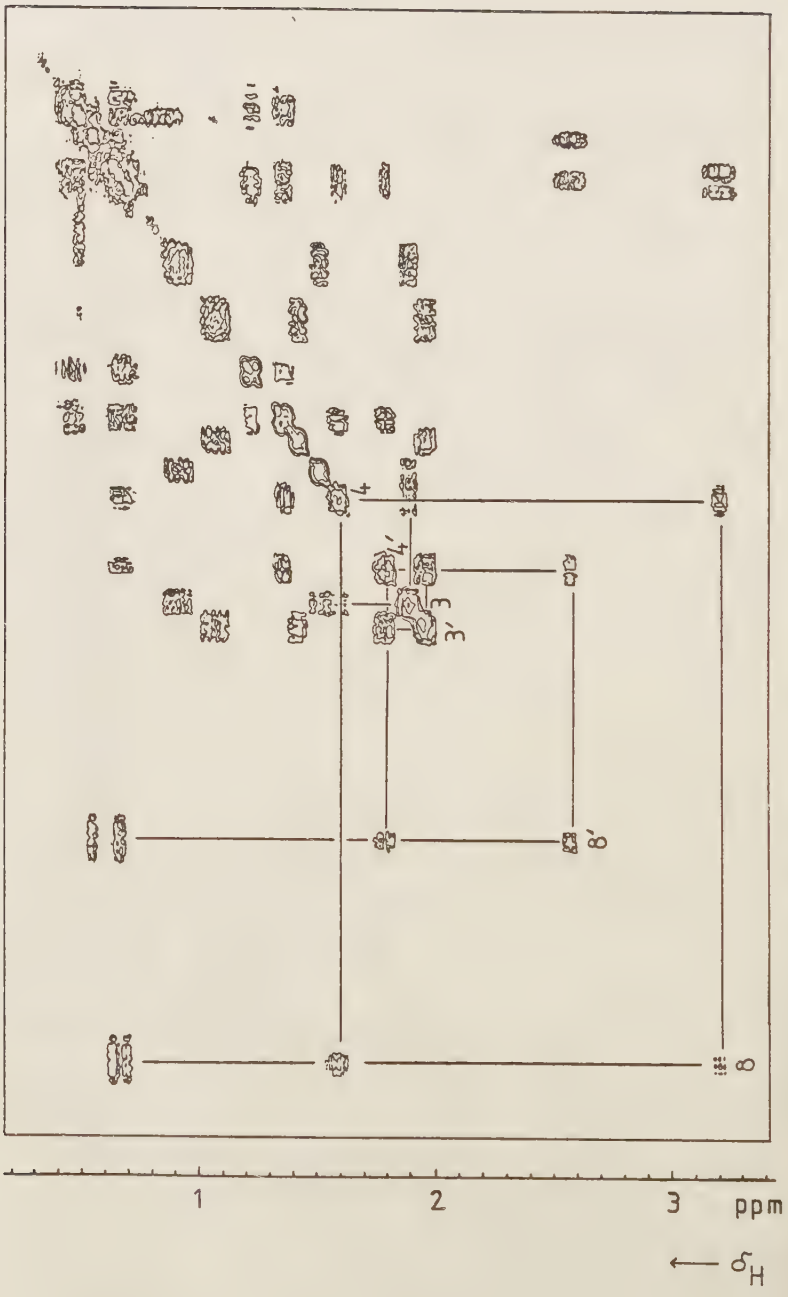


Abb. 35 : 360 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von (-)-$Men_2P(S)Cl$ (5% in C_6D_6/TMS)


4
4'
3
3'
8'
8
1
2
3
ppm
δ_H

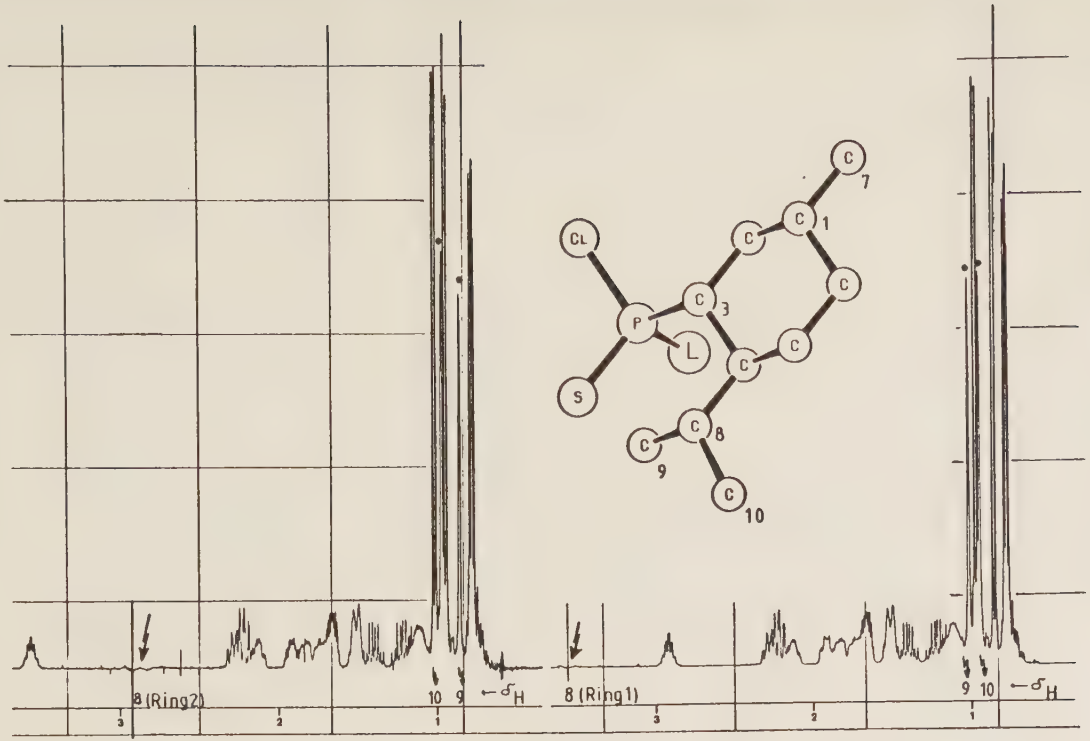


Abb. 37: 360 MHz $^1H\{^1H\}$-Entkopplungsexperimente an (-)-$Men_2P(S)Cl$ mit den Einstrahlfrequenzen ν_{H8} (Ring 1) und ν_{H8} (Ring 2)
(L = (-)-Menthyl)

Die in Tabelle 35 aufgeführten Kopplungskonstanten werden durch Direktanalyse aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum (J_{HH}) oder dem J-aufgelösten ^{1}H-Spektrum (J_{PH}) bestimmt (Abb. 38).

Kopplungskonstanten		Ring 1 (Hz)	Ring 2 (Hz)
$^3J_{HH}$(rot)	lax 7	6,2	6,2
	8 / 9	6,6	6,9
	8 /10	7,0	6,9
$^2J_{PH}$	P3ax	0	7,4
$^3J_{PH}$(fix)	P2ax	7,4	7,4
	P2eq	7,4	6,2
	P4ax	7,0	5,8
$^4J_{PH}$	Plax	2,5	
		2,1	
	P5eq	3,3	3,3
$^5J_{PH}$	P6eq	2,9	2,9

Tab. 35: Kopplungskonstanten in (-)-$Men_2P(S)Cl$, erhalten durch Direktanalyse aus 400 MHz ^{1}H-NMR und 2D-NMR-Spektren

Eine ^{1}H/^{13}C-Verschiebungskorrelation stellt die Verbindung zum ^{13}C-Spektrum her und erfaßt alle Positionen ringspezifisch, die auch für das Protonenspektrum geklärt werden konnten (Tab. 36; Abb. 39).
Die Zuordnung von primären, sekundären und tertiären C-Atomen wird durch ein DEPT-Spektrum bestätigt (Abb. 40).
Tabelle 36 faßt die ^{13}C{^{1}H}-Daten von drei Messungen bei verschiedenen Feldstärken zusammen.

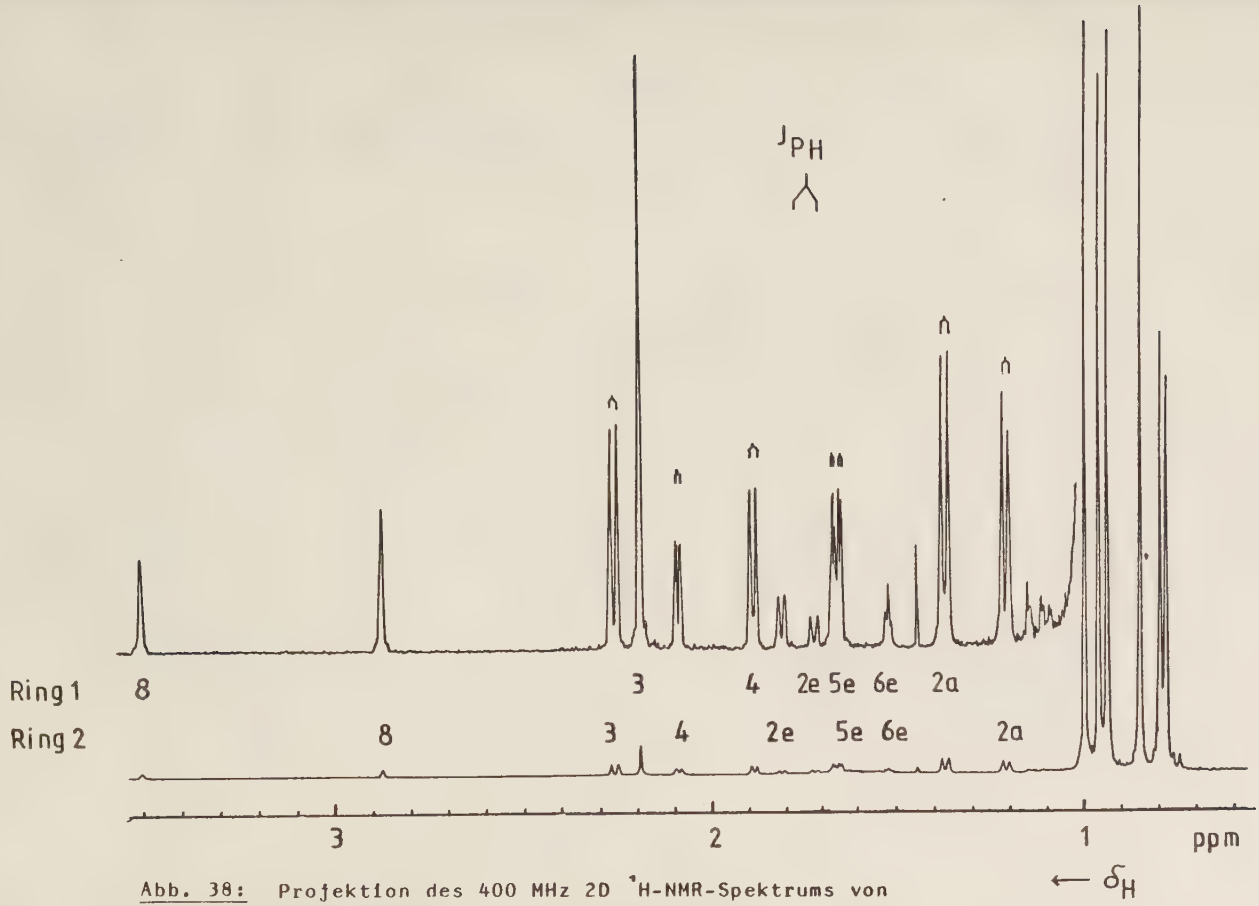


Abb. 38: Projektion des 400 MHz 2D ^{1}H-NMR-Spektrums von (-)-Men$_2$P(S)Cl, J-aufgelöst

	Ring 1	Ring 2[a)]	Ring 1	Ring 2[b)]	Ring 1	Ring 2[c)]
C_i	δC	δC	δC	δC	δC	δC
1	33,76		33,36		33,29	
	33,55		33,13		33,09	
2	37,08	36,87	36,70	36,49	36,62	36,40
3	49,01	48,57	48,65	48,23	48,54	48,08
4	46,11	44,69	45,67	44,30	45,64	44,22
5	25,79	25,19	25,38	24,79	25,34	24,73
6	35,00	35,10	34,59	34,71	34,56	34,66
7	23,22		22,77		22,80	
	23,33		22,87		22,89	
8	27,98	27,63	27,58	27,20	27,52	27,16
9	17,15	16,63	16,70	16,18	16,71	16,19
10	22,24	22,18	21,72	21,79	21,73	21,80
	J_{PC}	J_{PC}	J_{PC}	J_{PC}	J_{PC}	J_{PC}
1	15,3		14,3		15,3	
	14,7		13,8		14,6	
2	4,3	1,2	4,6	1,9	4,5	0
3	48,2	46,4	48,3	46,6	48,3	43,4
4	4,9	5,7	4,8	4,4	4,7	4,2
5	14,0	14,0	13,6	14,2	13,6	14,1
6	1,8	2,4	2,0	2,2	1,6	1,9
7	1,2		1,6		0	
	0		1,0		0	
8	4,3	4,3	4,0	4,3	3,9	4,2
9	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0

a) 50,29 MHz, ca. 8% in C_6D_6/TMS, 12

b) 62,68 MHz, ca. 10% in C_6D_6/TMS, 3

c) 100,58 MHz, ca. 10% in C_6D_6/TMS, 6

Tab. 36 : Chemische Verschiebungen δC(ppm) und Kopplungskonstanten J_{PC} (Hz) von (-)-$Men_2P(S)Cl$

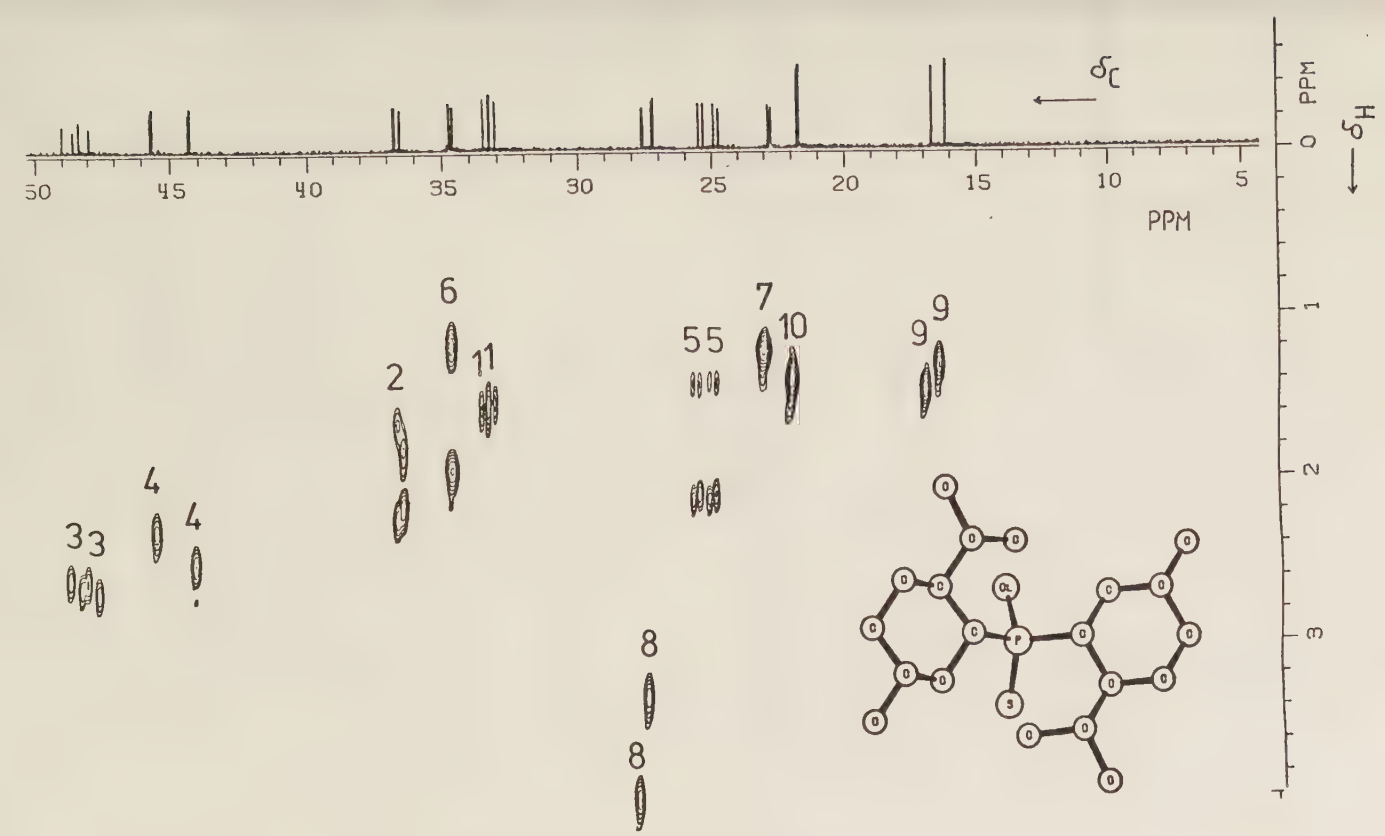


Abb. 39: $^{1}H/^{13}C$-2D-Verschiebungskorrelationsspektrum von (-)-$Men_2P(S)Cl$

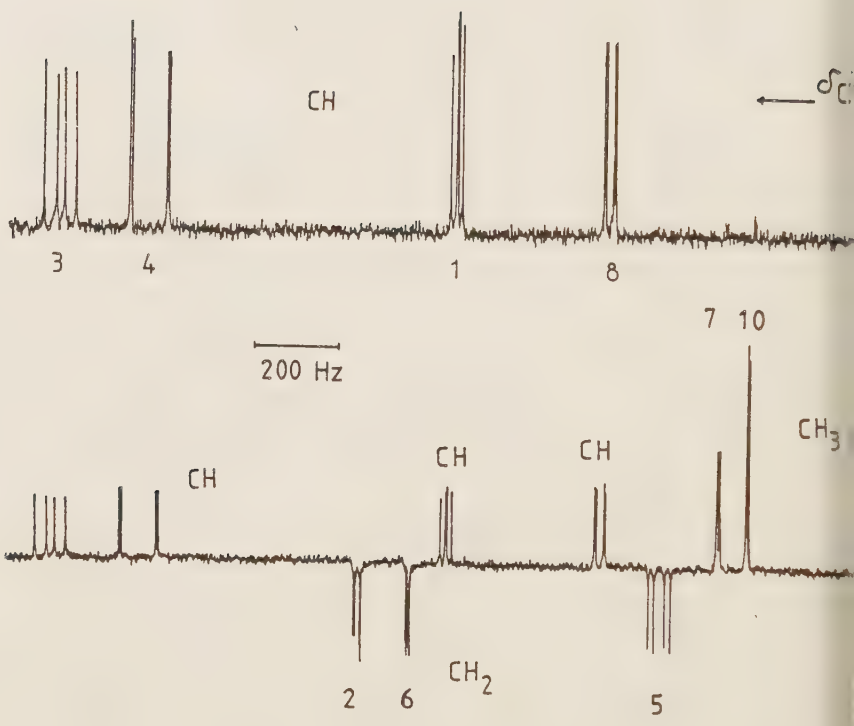


Abb. 40 : 62,86 MHz ^{13}C-DEPT-Spektrum von (-)-Men$_2$P(S)Cl

Die beiden diastereotopen Menthylsysteme unterscheiden sich in einigen NMR-Parametern besonders auffällig. Ring 1 zeigt im Vergleich zu Ring 2

- einen deutlichen Tieffeldshift der H8-Position (Tab. 34),
- eine Tieffeldverschiebung des H9-Protons (Tab. 34),
- keine Phosphor-Wasserstoff-Kopplung zu H3 (Tab. 35),
- Tieffeldverschiebungen von C3, C4, C5 und C8 (Tab. 36),
- eine signifikant größere geminale Kopplungskonstante $^2J_{PC_2}$ (Tab. 36),
- eine größere Kopplungskonstante $^1J_{PC}$ (Tab. 36).

Es verändern sich nicht nur die Positionen, die bindungsmäßig in der Nähe des Phosphoratoms liegen (C_3, H_3, C2, C4), sondern auch solche, die in nähere räumliche Beziehung zu den Substituenten S bzw. Cl am Phosphor treten können (H9). Der Effekt auf das Proton H8 (starke Tieffeldverschiebung in Ring 1) ist deutlich größer als auf die beiden bindungsmäßig gleich weit entfernten Protonen H1 und H5.
Die entsprechenden C-Atome (C1, C5, C8) werden hingegen in Ring 1 um ungefähr den gleichen Betrag tieffeldverschoben.
Die ^{1}H- und ^{13}C-Parameter von (+)-Men(-)-MenP(S)Cl werden analog zu der zuletzt behandelten Verbindung durch ^{1}H/^{1}H homonuklear und ^{1}H/^{13}C heteronuklear korrelierte 2D-NMR-Spektren zugeordnet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 37 und 38 zusammengefaßt.

H_i	δH (Iso I)	δH (Iso II)
1ax	1,156	1,156
2ax	1,298	1,175
2eq	2,165	2,405
3ax	2,290	2,257
4ax	1,904	1,877
5ax	0,95	0,91
5eq	1,624	1,621
6ax	0,763	0,755
6eq	1,524	1,524
7	0,841 (6,4 Hz)[a)]	0,841 (6,4 Hz)
8	2,808	2,629
9	0,883 (6,7 Hz)	0,822 (7,0 Hz)
10	0,953 (6,7 Hz)	0,953 (6,7 Hz)

a) Kopplungskonstanten $^3J_{HH}$

Tab. 37 : Chemische Verschiebungen δH von (+)-Men(-)-MenP(S)Cl (360 MHz, 5,8% in C_6D_6/TMS, 4)

Die Bestimmung der ^{13}C-Daten wird hier durch ein protonengekoppeltes ^{13}C-Spektrum unterstützt, durch das zusätzlich die Kopplungskonstanten J_{CH} bestimmt werden können (Tab. 38)

	I		II[a)]		I		II[b)]		
C_i	δC	J_{PC}	δC	J_{PC}	δC	J_{CH}	δC	J_{CH}	
1	33,32	14,5	33,66	16,0	34,1	131	34,1	131	D[c)]
2	36,53	3,7	36,74	1,6	37,0	132	37,0	132	T
3	50,07	43,8	49,61	43,5	50,3	125	49,9	130	DD
4	46,44	3,1	46,49	4,9	47	130	47	130	D
5	25,26	14,5	25,26	14,5	25,8	130	25,8	130	T
6	34,28	2,1	34,47	2,3	34,9	123	34,9	123	T
7	22,61	1,0	22,55	1,2	23,0	127	23,0	127	Q
8	28,32	3,1	27,86	3,2	28,7	126	28,2	128	D
9	16,85	0	16,50	0	17,3	127	17,0	128	Q
10	21,82	0	21,78	0	22,3	127	22,3	127	Q

a) 50,29 MHz, 7,9% in C_6D_6/TMS, 12

b) 90,52 MHz, 40% in C_6D_6/TMS, ^{13}C-protonengekoppelt, 4

c) D = Dublett, T = Triplett, Q = Quartett

Tab. 38: ^{13}C-Daten von (+)-Men(-)-MenP(S)Cl

Die aus den Integralen der einzelnen Spektren berechneten Isomerenverhältnisse I/II stimmen sehr gut überein:

$^{31}P\{^1H\}$: 64/36

^1H : 65/35

$^{13}C\{^1H\}$: 64/36

Die beiden Diastereomeren I und II weisen in ihren ^{13}C- und ^1H-Daten keine so signifikanten Unterschiede auf wie die beiden intramolekular diastereotopen Ringsysteme 1 und 2 in (-)-$Men_2P(S)Cl$, was in Abbildung 41 durch einen direkten Vergleich der $^{13}C\{^1H\}$-Spektren veranschaulicht wird.

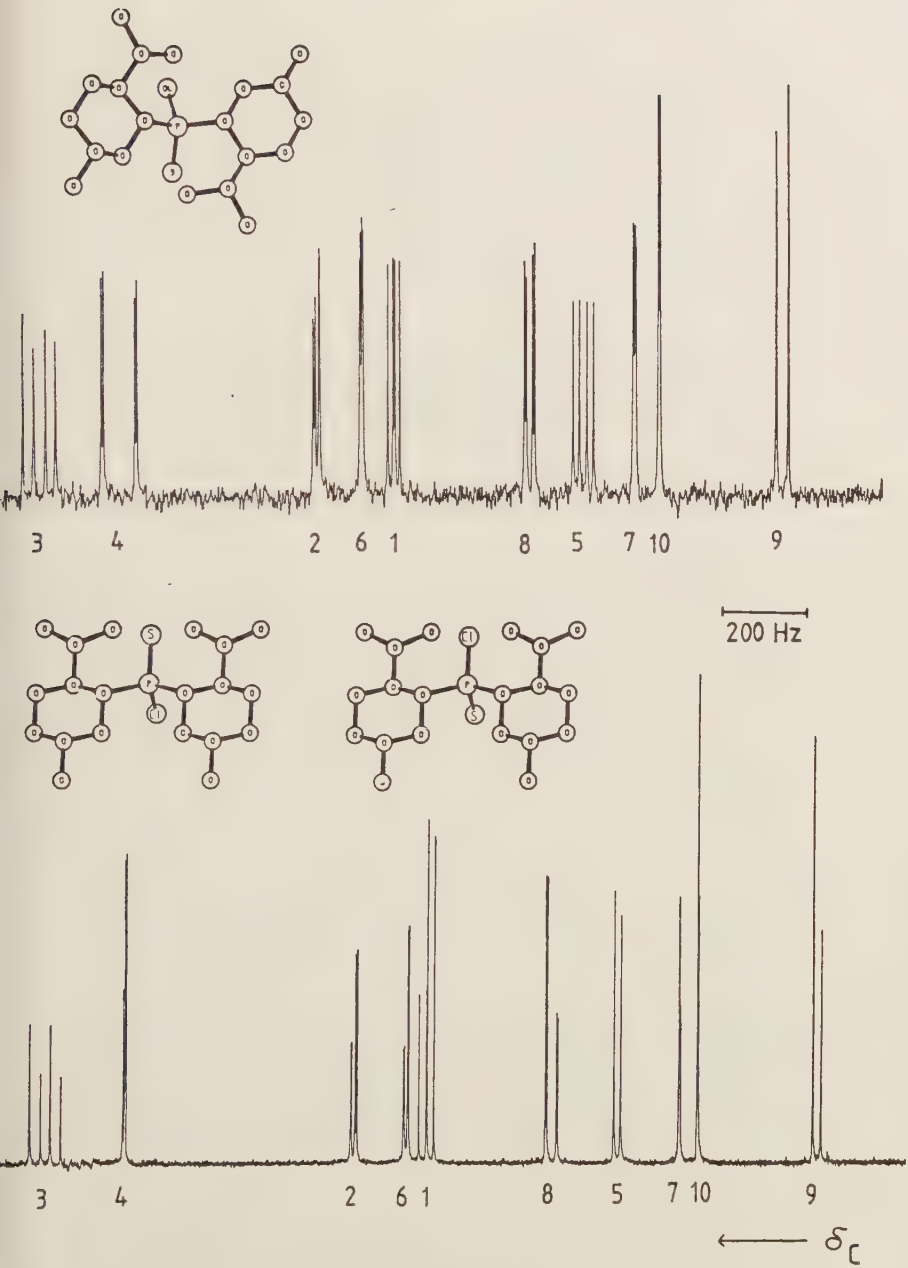


Abb. 41: 50,29 MHz $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von (-)-$Men_2P(S)Cl$ und (+)-Men(-)-MenP(S)Cl (C_6D_6/TMS, 12)

Bei folgenden Parametern beobachtet man gleiche Charakteristica für das Isomere I ((+)-Men(-)-MenP(S)Cl) und das Ringsystem 1 ((-)-$Men_2P(S)Cl$) :

$\delta H8$, $\delta H9$, $\delta C3$, $\delta C8$ und $^2J_{PC2}$

Das läßt auf weitgehende Analogien sowohl der Konfiguration als auch der Konformeren in den betrachteten Menthylgruppen schliessen.

6.2.2 Berechnung des γ-Effekts am Beispiel des Di(-)-menthylthiophosphorylchlorids (-)-$Men_2P(S)Cl$

In allen ^{13}C-Spektren der Menthylverbindungen fällt die starke Hochfeldverschiebung des C9-Atoms gegenüber der C10-Position auf ($\Delta\delta C \simeq 5$ ppm).

Da C9 durch die räumliche Nähe zur Substitutionsstelle C3 eine größere sterische Beeinflussung erfährt, soll hier geklärt werden, inwieweit der γ-Effekt [73,90,91] für diese Differenz verantwortlich ist.

Nach GRANT und CHENEY [73] hängt die Größe des γ-Shifts stark von der Konformationsgeometrie der CH-Bindungen in den wechselwirkenden Gruppen ab und ist nach der Formel

$$\delta C \text{ (ppm)} = + 1680 \cos\Theta \exp(-2{,}671\ r) \qquad (43)$$

quantitativ zugänglich bei Kenntnis der Proton-Protonabstände (r) und der Winkel HHC (θ) (Abb. 42).

Da im Falle von (-)-$Men_2P(S)Cl$ eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt und im Rahmen dieser Arbeit wiederholt die gute Übereinstimmung von Festkörpergeometrie und Konformeren in Lösung aufgezeigt werden kann (Kap. 4.1, 6.4), werden diese Daten benutzt, um die entsprechenden Strukturparameter im Menthylgerüst zu berechnen (Tab. 39).

Hierbei bleibt zunächst die Rotation der CH_3-Gruppe unberücksichtigt, d.h. der Effekt wird lediglich für drei fixierte Protonenpositionen berechnet. Eine genaue Berechnung mit gemittelten Koordinaten ist in Arbeit [13].

H_i	Θ (°)	r (Å)	δC (ppm)
3ax	H3-H9a-C9 108,8	2,400	-0,9
	H3-H9b-C9 25,6	3,693	0,1
	H3-H9c-C9 59,2	3,228	0,2
3ax	H3-H10a-C10 66,3	4,522	0,0
	H3-H10b-C10 70,9	4,444	0,0
	H3-H10c-C10 42,5	4,886	0,0
5eq	H5eq-H9a-C9 49,2	3,808	0,0
	H5eq-H9b-C9 37,2	3,976	0,0
	H5eq-H9c-C9 106,4	2,859	-0,2
5eq	H5eq-H10a-C10 67,9	2,977	0,2
	H5eq-H10b-C10 101,5	2,406	-0,5
	H5eq-H10c-C10 20,5	3,641	0,1
5ax	H5ax-H9a-C9 70,2	2,978	0,2
	H5ax-H9b-C9 16,4	3,710	0,1
	H5ax-H9c-C9 106,9	2,369	-0,9
5ax	H5ax-H10a-C10 57,0	3,984	0,0
	H5ax-H10b-C10 105,5	3,176	-0,1
	H5ax-H10c-C10 31,4	4,338	0,0

Tab. 39 : Strukturparameter Θ und r und durch γ-Effekt bedingte chemische Verschiebung δC für eine Menthylgruppe in (-)-$Men_2P(S)Cl$

Aus den Daten der Tabelle 39 kann eine Hochfeldverschiebung von 1,1 ppm des C9- gegenüber dem C10-Atom berechnet werden, d.h. daß der sterische γ-Effekt nur einer der Faktoren ist, die den Hochfeldshift von C9 verursachen.

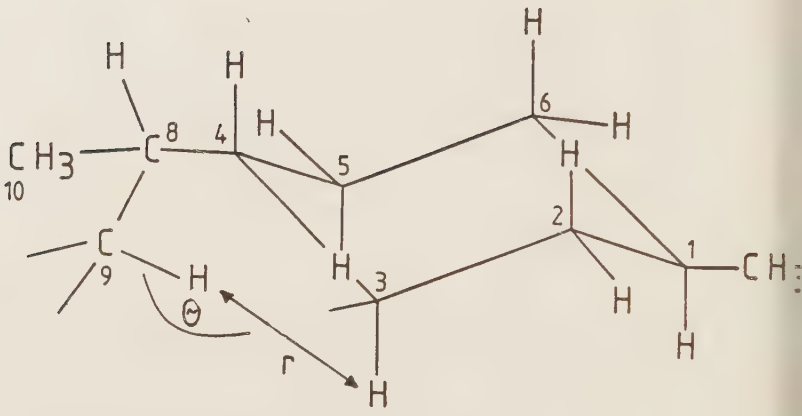


Abb. 42: Strukturparameter Θ und r zur Berechnung des γ-Effekts nach GRANT und CHENEY [73]

Ein Vergleich aller hier untersuchten Menthylverbindungen zeigt, daß die Differenzen der chemischen Verschiebungen von C9 und C10 ($\Delta = {}^{\delta}C_{C10} - {}^{\delta}C_{C9}$) weitgehend von der Art der Substitution am Phosphoratom unabhängig sind (Tab. 40). Die Werte für Δ liegen in dem relativ eng begrenzten Bereich von 4,5 bis 6,5 ppm.

Sie werden bei Tieftemperaturmessungen geringfügig größer (um 0,2 bis 0,5 ppm), wie eine Arbeit von BENN [92] am Beispiel des Di(-)-menthylmethylphosphans Me(-)-Men_2P zeigt. Das ist wahrscheinlich auf eine Änderung des Konformerengleichgewichts zurückzuführen.

Verbindung		δC9	δC10	Δ(ppm)	Solvens	Spektrometer-frequenz (MHz)
(-)-MenOH[77]		16,43	21,25	4,82	C_6D_6	90,52 / 4[a]
(-)-MenCl		16,22	22,04	5,82	C_6D_6	22,64 / 1
(-)-$MenPCl_2$		15,51	21,22	5,71	C_6D_6	22,64 / 1
		15,51	21,23	5,72	$C_6D_5CD_3$	90,52 / 4
(-)-Men_2PCl		15,95	22,18	6,23	PCl_3	22,64 / 1
(+)-Men(-)-MenPCl		15,57	21,88	6,31	PCl_3	22,64 / 1
Me(-)-MenPCl		15,46	21,46	6,00	C_6D_6	50,29 / 2
Et(-)-MenPCl		15,37	21,52	6,15	C_6D_6	50,29 / 2
i-Pr(-)-MenPCl		15,05	21,28	6,23	C_6D_6	50,29 / 2
t-Bu(-)-MenPCl		15,40	21,76	6,36	$C_6D_5CD_3$	90,52 / 4
Ph(-)-MenPCl		15,44	21,52	6,08	C_6D_6	50,29 / 2
Me(-)-Men_2P[92]		15,98	22,36	6,38	CD_2Cl_2	100,58
		15,73	22,01	6,28		
[Me(-)-MenP]$_2$	I	15,29	21,67	6,38	C_6D_6	50,29 / 2
	II	15,22	21,62	6,40	C_6D_6	50,29 / 2
[t-Bu(-)-MenP]$_2$		15,78	21,48	5,70	$C_6D_5CD_3$	90,52 / 4
(-)-MenP(S)Cl		15,57	21,34	5,77	C_6D_6	75,45 /11
(-)-Men_2P(S)Cl	1	16,71	21,73	5,02	C_6D_6	100,58 / 6
	2	16,19	21,80	5,61		
(+)-Men(-)-MenP(S)Cl	I	16,85	21,82	4,97	C_6D_6	50,29 /12
	II	16,50	21,78	5,28	C_6D_6	50,29 /12
Me(-)-MenP(S)Cl	I	15,57	21,52	5,95	C_6D_6	50,29 / 2
	II	15,77	21,53	5,76	C_6D_6	50,29 / 2
Et(-)-MenP(S)Cl	I	15,84	21,51	5,67	C_6D_6	50,29 / 2
	II	15,85	21,57	5,72	C_6D_6	50,29 / 2
i-Pr(-)-MenP(S)Cl	I	16,16	21,65	5,49	C_6D_6	50,29 / 2
	II	15,91	21,61	5,70	C_6D_6	50,29 / 2
t-Bu(-)-MenP(S)Cl	I	16,86	21,34	4,48	C_6D_6	90,52 / 4
	II	16,43	21,73	5,30	C_6D_6	90,52 / 4
Ph(-)-MenP(S)Cl	I	14,88	21,34	6,46	C_6D_6	50,29 / 2
	II	16,02	21,64	5,62	C_6D_6	50,29 / 2
[Me(-)-MenP(S)]$_2$	I	16,93	21,43	4,50	C_6D_6	50,29 /10
[Et(-)-MenP(S)]$_2$	II	16,54	21,44	4,90	C_6D_6	100,58 / 6
[Ph(-)-MenP(S)]$_2$S	1	15,70	21,49	5,79	C_6D_6	50,29 / 9
	2	16,43	21,49	5,06		

a) Kennziffer des Spektrometertyps (vgl. exp. Teil)

Tab. 40 : Chemische Verschiebungen δC der C9- und C10-Atome in verschiedenen Menthylverbindungen

6.2.3 Unsymmetrisch substituierte Chlor(-)-menthylphosphane R(-)-MenPCl und Thiophosphorylchloride R(-)-MenP(S)Cl (R = Alkyl)

In den Substitutionsserien von R(-)-MenP(X)Cl (X = :, S) mit R = Me, Et, i-Pr, t-Bu ändert sich in erster Linie der sterische Einfluß des Substituenten R.
Die Konsequenzen auf die ^{31}P-Parameter wurden in Kapitel 5.2.1 aufgezeigt. Hier sollen die Effekte auf die ^{13}C- und ^{1}H-Daten des Menthylrings untersucht werden.
Die chemischen Verschiebungen δC verlagern sich in C3-Position für sterisch sperrige Reste erwartungsgemäß zu höherem Feld. Die meisten anderen Positionen erfahren insbesondere bei den P(III)-Derivaten eine Tieffeldverschiebung (Tab. 41,42; Abb. 43,44).
In den Spektren der P(III)-Verbindungen tritt jeweils nur ein Datensatz auf, wobei einige C-Atome in Nachbarschaft zum Phosphor sich durch breitere Resonanzlinien auszeichnen (C3, PC, C2 und C4).
Das steht in Einklang mit einem raschen Halogenaustausch der beiden möglichen Diastereomeren.

Vergleicht man die P(III)- mit den P(V)-Verbindungen, so fällt das inverse Verhalten der vicinalen Kopplungskonstanten $^{3}J_{PC}$ auf (Abb. 45). Ihre Werte sind in Tabelle 43 zusammengefaßt, wobei auch die Daten für R = Cl, (-)-Men, (+)-Men mitberücksichtigt werden.
Für die P(III)-Verbindungen sind die transoiden Kopplungen vom Betrag kleiner als gauchoide.
Im Falle der fünfwertigen Thiophosphorylchloride R(-)-MenP(S)Cl gilt die Umkehrung, d.h. die P(V)-Verbindungen zeigen hier das erwartete Karplus-Verhalten für die vicinale PC-Kopplung [93-95].
QUIN et al [95] bestimmen für ein Trialkylphosphansulfid (Dimethyl-2-norbornylphosphansulfid, Me_2NorPS) eine

Karplus-Gleichung der folgenden Form:

$$^3J_{PC} = A \cos^2\Phi + B \cos\Phi + C \qquad (44)$$

$$(A = 12{,}6;\ B = -1{,}2;\ C = 0{,}8)$$

Setzt man die Diederwinkel 60° (für PC8) und 180° (für PC1 und PC5) in diese Gleichung ein, so erhält man Kopplungskonstanten $^3J_{PC}$ von 3,4 und 14,6 Hz, die mit den in Tabelle 43 angegebenen Werten der Thiophosphorylchloride gut übereinstimmen.

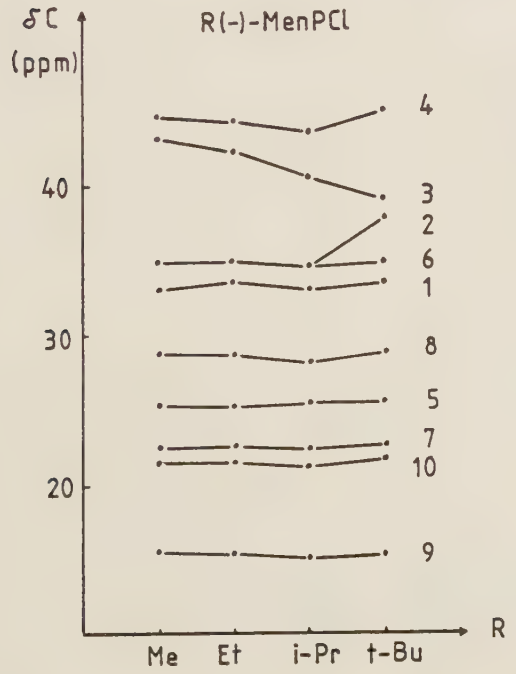


Abb. 43: Chemische Verschiebungen δC von Chlorphosphanen R(-)-MenPCl innerhalb der Substitutionsserie R = Me, Et, i-Pr, t-Bu

R =	Me	Et		i-Pr		t-Bu
C_i	$\delta C^{a)}$	$\delta C^{a)}$	$\delta C^{b)}$	$\delta C^{a)}$	$\delta C^{b)}$	$\delta C^{c)}$
1	33,12	33,77	33,68	33,53	33,10	33,58
2	34,94	35,01	34,97	34,97	34,69	37,94
3	43,25	42,56	42,23	41,0	40,50	39,13
4	44,66	44,65	44,39	44,2	43,62	45,15
5	25,34	25,46	25,36	25,40	25,10	25,78
6	33,16	33,34	33,68	33,35	33,10	34,96
7	22,52	22,55	22,58	22,62	22,42	22,76
8	27,82	27,79	27,75	27,52	27,14	27,88
9	15,46	15,44	15,37	15,29	15,05	15,40
10	21,46	21,49	21,52	21,49	21,28	21,76
P<u>C</u>	-	35,42	33,93	27,69	27,42	33,72
PC<u>C</u>		9,18	9,25	19,2	18,91	26,70
				17,0	16,70	
	J_{PC}	J_{PC}	J_{PC}	J_{PC}	J_{PC}	J_{PC}
1	1,5	0	0	0	0	0
2	0,8	0	0	0	0	0
3	35,0	37,2	35,6	34	35,4	45,0
4	8,6	br.	br.	br.	8,6	17,0
5	7,0	6,8	5,2	6,7	6,1	7,7
6	2,0	1,7	0	1,2	0	0
7	0	0	0	0	0	0
8	21,5	21,2	20,6	20,3	17,7	27,3
9	2,0	2,0	0	2,1	0	0
10	1,0	0,9	0	0	0	0
P<u>C</u>	-	40,4	37,8	30,2	30,3	24,6
PC<u>C</u>		19,5	18,9	20	20,2	18,1
				24	22,7	

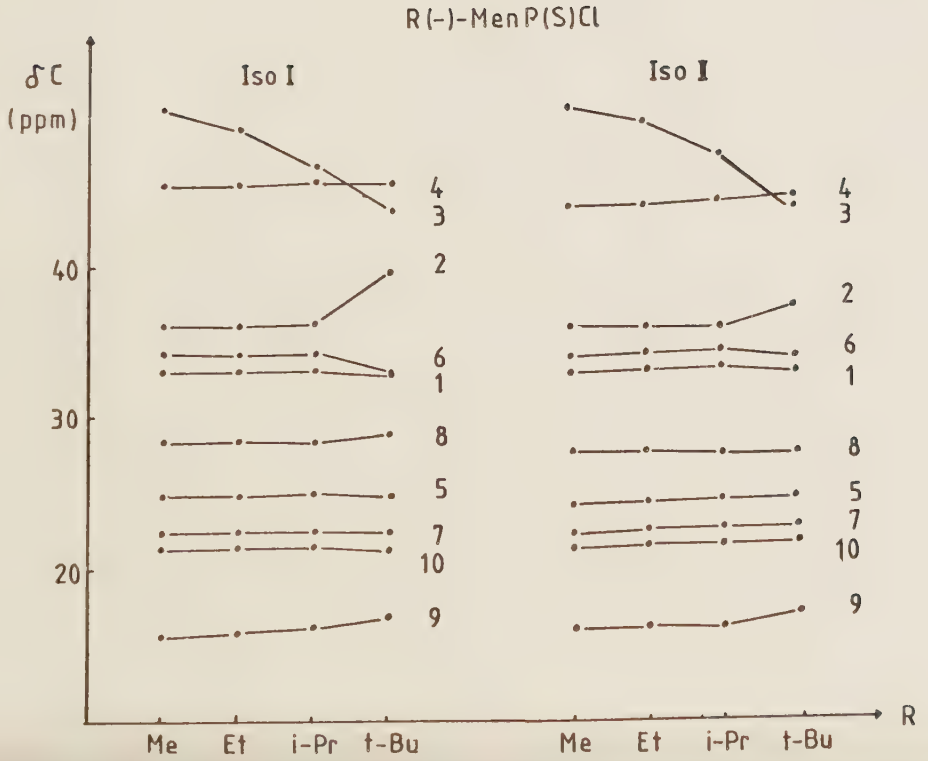
a) 50,29 MHz, 70% in C_6D_6/TMS, 2
b) 22,63 MHz, 70% in C_6D_6/TMS, 1
c) 90,52 MHz, 40% in $C_6D_5CD_3$/TMS, 4

Tab. 41: Chemische Verschiebungen δC (ppm) und Kopplungskonstanten J_{PC} (Hz) menthylsubstituierter Chlorphosphane R(-)-MenPCl (R = Me, Et, i-Pr, t-Bu)

R =	Me[a]		Et[b]		i-Pr[c]		t-Bu[d]	
C_i	δC (I)	δC (II)	δC (I)	δC (II)	δC (I)	δC (II)	δC (I)	δC (II)
1	33,06	33,08	33,12	33,10	33,20	33,16	33,10	32,82
2	36,17	35,97	36,20	35,87	36,40	35,80	39,82	37,21
3	50,51	50,52	49,23	49,64	46,72	47,38	43,78	43,81
4	45,54	43,92	45,50	43,92	45,81	44,34	45,63	44,56
5	24,77	24,32	24,76	24,43	25,01	24,58	24,87	24,59
6	34,32	34,16	34,19	34,26	34,39	34,32	33,17	33,84
7	22,43	22,43	22,49	22,52	22,58	22,56	22,63	22,63
8	28,41	27,72	28,45	27,63	28,41	27,45	29,09	27,48
9	15,57	15,77	15,84	15,85	16,16	15,91	16,86	16,43
10	21,52	21,53	21,51	21,57	21,65	21,61	21,34	21,73
PC	31,80	28,70	35,67	33,13	37,76	36,22	45,80	50,57
PCC			7,30	6,90	16,74 16,67	16,68 15,65	25,70	26,24
	J_{PC}(I)	J_{PC}(II)	J_{PC}(I)	J_{PC}(II)	J_{PC}(I)	J_{PC}(II)	J_{PC}(I)	J_{PC}(II)
1	14,8	16,8	14,5	16,2	14,2	15,6	12,1	15,6
2	4,1	1,3	4,4	1,6	4,4	1,5	4,8	0
3	51,1	52,0	48,2	49,6	45,2	46,8	50,5	45,8
4	2,2	3,7	2,4	4,0	2,9	4,4	~2	4,3
5	14,9	15,4	15,1	14,8	14,4	14,2	13,4	13,3
6	2,1	2,2	2,2	2,1	2,2	2,1	0	0
7	1,5	1,5	1,0	1,6	0	0	0	0
8	3,3	4,5	3,2	4,4	3,1	4,2	2,9	4,5
9	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0
PC	56,9	60,4	53,5	56,8	50,9	53,7	36,9	42,7
PCC			6,4	6,3	3,4 3,2	2,1 3,2	0	0

a) 50,29 MHz, 7% in C_6D_6/TMS, 2
b) 50,29 MHz, 5% in C_6D_6/TMS, 2
c) 50,29 MHz, 12% in C_6D_6/TMS, 2
d) 90,52 MHz, 10% in C_6D_6/TMS, 4

Tab. 42: Chemische Verschiebungen δC (ppm) und Kopplungskonstanten J_{PC} (Hz) menthylsubstituierter Thiophosphorylchloride R(-)-HenP(S)Cl (R = Me, Et, i-Pr, t-Bu)


R(-)-MenP(S)Cl
δC
(ppm)
Iso I
Iso I
40
30
20
4
3
2
6
1
8
5
7
10
9
Me
Et
i-Pr
t-Bu
Me
Et
i-Pr
t-Bu
R

R(-)-MenPCl		$^3J_{PCl}$ (trans)	$^3J_{PC5}$ (trans)	$^3J_{PC8}$ (gauche)
R =	Cl	0	6,1	24,4
	Me	1,5	7,0	21,5
	Et	0	5,2	20,6
	i-Pr	0	6,1	17,7
	t-Bu	0	7,7	27,3
	(-)-Men	0	8,6	15,5
	(+)-Men	0	8,6	22,4
	Ph	0	7,5	21,3
R(-)-MenP(S)Cl				
R =	Cl	19,4	20,2	0,7
	Me I	14,8	14,9	3,3
	II	16,8	15,9	4,5
	Et I	14,5	15,1	3,2
	II	16,2	14,8	4,4
	i-Pr I	14,2	14,4	3,1
	II	15,6	14,2	4,2
	t-Bu I	12,1	13,4	2,9
	II	15,6	13,3	4,5
	(-)-Men 1	14,7	14,0	4,3
	2	15,3	14,0	4,3
	(+)-Men I	14,5	14,5	3,1
	II	16,0	14,5	3,2
	Ph I	15,4	17,6	3,6
	II	17,4	15,5	4,3

Tab. 43: Die vicinalen Kopplungskonstanten $^3J_{PC}$ von R(-)-MenPCl und R(-)-MenP(S)Cl

Aus einigen Beispielen in früheren Arbeiten [96,97] geht hervor, daß die Diederwinkelabhängigkeit von $^3J_{PC}$ bei Phosphor(III)-Verbindungen nicht den einfachen Karplus-analogien entspricht.
QUIN et al [95] behelfen sich mit einer Reinterpretation der Vorzeichen von $^3J_{PC}$ für bestimmte Diederwinkel, um Karplus-Gleichungen auch für P(III)-Derivate aufstellen zu können.
Im Falle der hier untersuchten P(III)-Verbindungen beobachtet man unter Annahme eines positiven Vorzeichens von $^3J_{PC}$ [98] ein ausgeprägtes Antikarplus-Verhalten.

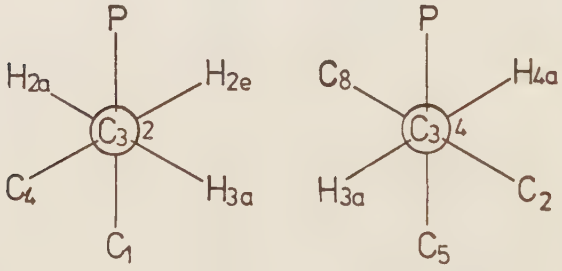


Abb. 45 : Die vicinalen Kopplungen $^3J_{PH2ax}$, $^3J_{PH2eq}$, $^3J_{PH4}$, $^3J_{PC1}$, $^3J_{PC5}$ und $^3J_{PC8}$

In den Spektren der Thiophosphorylchloride R(-)-MenP(S)Cl erweisen sich $^3J_{PC1}$ und $^3J_{PC8}$ als diastereomerenspezifische Kopplungsparameter.
Man beobachtet für die Isomeren I durchgehend kleinere Werte als für II.
Deutliche Unterschiede werden auch übereinstimmend in folgenden Punkten gefunden:

- Tieffeldverschiebung von I gegenüber II in den Positionen C4 und C8 ,

- inverse Werte der geminalen Kopplungskonstanten $^2J_{PC2}$ und $^2J_{PC4}$ (unterstrichen in Tab. 42).

Abbildung 46 zeigt schematisiert die chemischen Verschiebungen δC und die Größen der PC-Kopplungen der Atome C4 und C2, die besonders deutlich auf einen Konfigurationswechsel am Phosphoratom ansprechen.

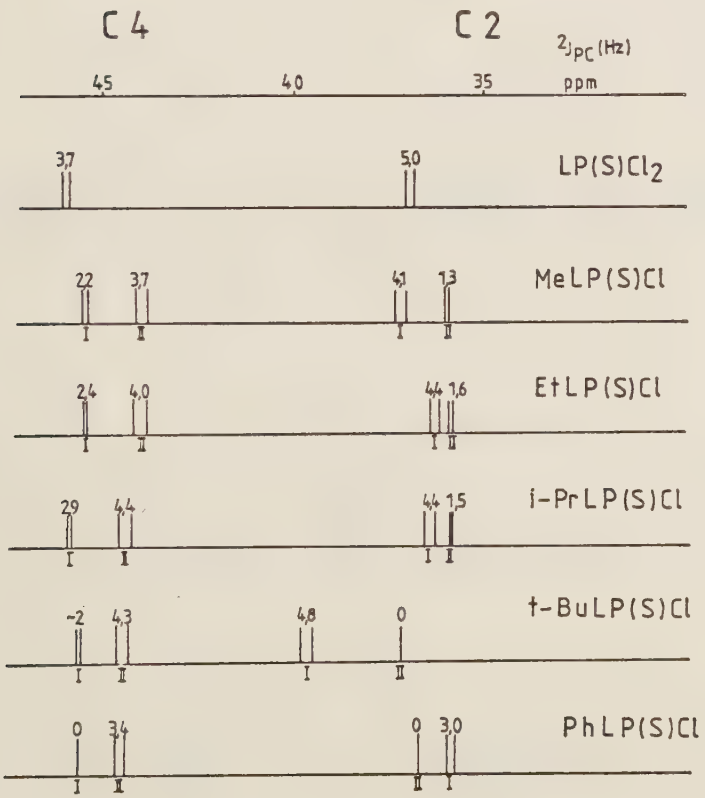


Abb. 46: Schema der chemischen Verschiebungen δC und Kopplungskonstanten $^2J_{PC}$ der Atome C2 und C4 innerhalb der Substitutionsserie R(-)-MenP(S)Cl mit R = Me, Et, i-Pr, t-Bu , Ph

Für die Isomeren I und II gelten hierbei folgende Beziehungen:

a) I: $^2J_{PC2} > {}^2J_{PC4}$

b) II: $^2J_{PC2} < {}^2J_{PC4}$

c) $^2J_{PC2}$: I > II

d) $^2J_{PC4}$: I < II

Es ist bekannt, daß geminale Kopplungskonstanten $^2J_{PC}$ in gauche-Stellung zu einem elektronegativen Substituenten oder freien Elektronenpaar größer sind als in trans-Position [99,100].

Die in Abbildung 47 wiedergegebene Struktur entspricht der Molekülgeometrie eines Isomeren I im Festkörper ($S_{(P)}$-Form von Ph(-)-MenP(S)Cl, vgl. Kap. 5.2.3).

Die Beziehung a) wäre durch die gauche-Ständigkeit von C2 zu beiden elektronegativen Phosphorsubstituenten (Cl und S) erklärbar (vgl. Abb. 47), was wieder für eine gute Übereinstimmung der Geometrien im Festkörper und in der Lösungsphase spricht.

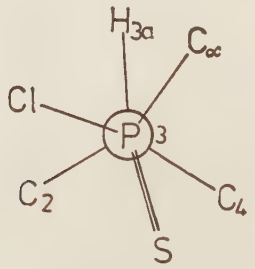
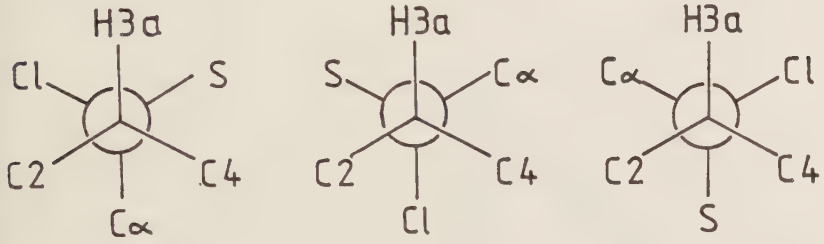


Abb. 47: Die geminalen Kopplungen $^2J_{PH3ax}$, $^2J_{PC2}$ und $^2J_{PC4}$

Für die gestaffelten Konformationen des Isomeren II ergeben sich folgende Anordnungen:



Setzt man auch hier voraus, daß die größte $^2J_{PC}$-Kopplungskonstante für das zu beiden elektronegativen Substituenten gauche-ständige C-Atom gefunden wird, so gilt für

A: $^2J_{PC4} \cong {}^2J_{PC2}$

B: $^2J_{PC4} < {}^2J_{PC2}$

C: $^2J_{PC4} > {}^2J_{PC2}$

Die letzte Beziehung stimmt mit den experimentellen Befunden überein, wodurch die Struktur C als bevorzugtes Rotameres von II wahrscheinlich gemacht wird.

Insgesamt lassen sich für diese Substitutionsserie folgende diastereospezifischen Eigenschaften der ^{13}C-Daten zusammenfassen:

δ C4: I > II

δ C8: I > II

$^3J_{PC1}$: I < II

$^2J_{PC2}$: I > II

$^2J_{PC4}$: I < II

$^3J_{PC8}$: I < II

In den ^{1}H-Spektren der Verbindungen R(-)-MenP(X)Cl (R = Me, Et, i-Pr, t-Bu; X = :, S) werden im wesentlichen nur die Protonenpositionen H7, H8, H9 und H10 des Menthylrings zugeordnet, die auch in 1D-NMR-Spektren gut erkennbar sind (Abb. 48).

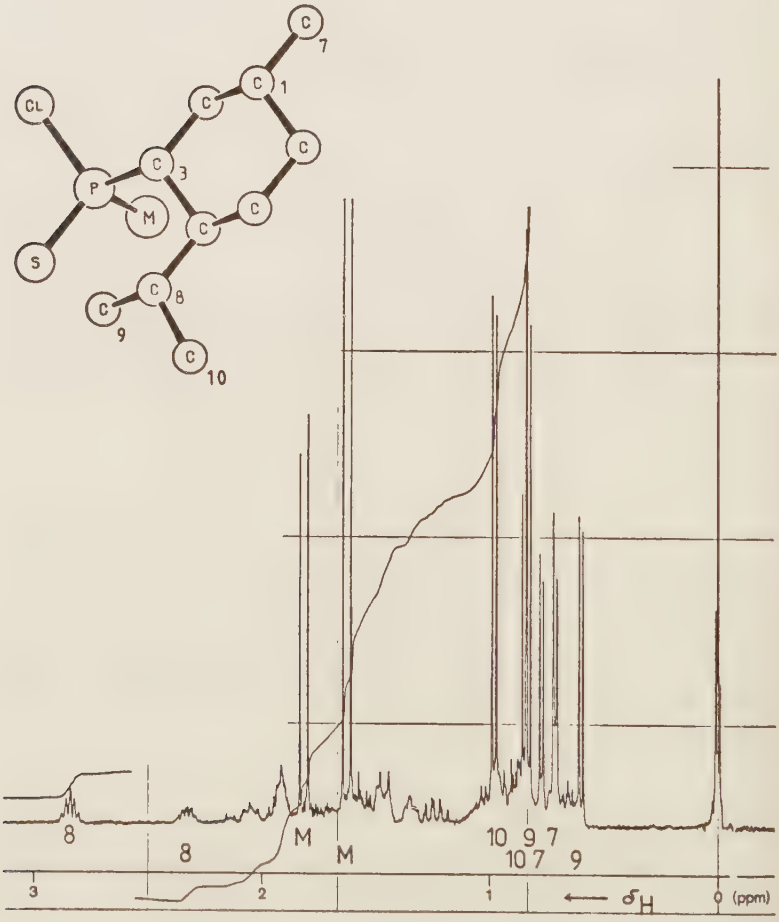


Abb. 48 : 360 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum der beiden diastereomeren Thiophosphorylchloride Me(-)-MenP(S)Cl (I/II = 37/63; 5% in C_6D_6/TMS)

Tabelle 44 enthält chemische Verschiebungen δH und Kopplungskonstanten $^3J_{HH}$ menthylständiger Methylgruppen der Chlorphosphane R(-)-MenPCl. Folgende Argumente begründen die Zuordnung:

- Die Reihenfolge der chemischen Verschiebungen stimmt mit Dichlor(-)-menthylphosphan (-)-MenPCl$_2$ überein, das durch 2D zugeordnet wurde.
- Man findet in allen hier untersuchten Menthylverbindungen eine kleinere Kopplungskonstante $^3J_{H1H7}$ gegenüber $^3J_{H8H9}$ und $^3J_{H8H10}$.
- In einigen Spektren werden Fernkopplungen beobachtet, die (wie für (-)-MenPCl$_2$ in Kap. 6.1 diskutiert) eher den H9- als den H10-Protonen zuzuordnen sind.

R(-)-MenPCl R =	Me	Et	i-Pr	t-Bu
	δH[a]	δH[a]	δH[a]	δH[b]
CH_3(7)	0,861	0,876	0,889	0,866
CH_3(9)	0,858	0,854	0,900	0,894
CH_3(10)	0,778	0,787	0,792	0,711
	$^3J_{HH}$	$^3J_{HH}$	$^3J_{HH}$	$^3J_{HH}$
CH_3(7)	6,2	6,2	5,5	6,1
CH_3(9)	7,3	6,7	6,9	6,8
			0,9[c]	1,0[c]
CH_3(10)	6,8	6,8	6,9	6,8

a) 200 MHz, 5% in C_6D_6/TMS, 2
b) 360 MHz, 4% in $C_6D_5CD_3$/TMS, 4
c) Fernkopplungen $^5J_{PH}$

Tab. 44 : Chemische Verschiebungen δH (ppm) und Kopplungskonstanten $^3J_{HH}$ (Hz) von R(-)-MenPCl

In den ^{1}H-Spektren der Thiophosphorylchloride R(-)-MenP(S)Cl reagieren alle hier aufgeführten chemischen Verschiebungen δH (Tab. 45) sensitiv auf einen Konfigurationswechsel am chiralen Phosphoratom.

R(-)-MenP(S)Cl	R =	Me	Et	i-Pr	t-Bu
		$\delta H^{a)}$	$\delta H^{a)}$	$\delta H^{a)}$	$\delta H^{b)}$
H8	I	2,319	2,483	2,745	2,640
	II	2,847	2,866	2,852	2,961
CH_3(7)	I	0,774	0,797	0,801	0,785
	II	0,712	0,758	0,781	0,719
CH_3(9)	I	0,597	0,697	0,796	0,727
	II	0,833	0,843	0,827	0,856
CH_3(10)	I	0,862	0,871	0,902	0,957
	II	0,984	0,977	0,973	0,996
		$^3J_{HH}$	$^3J_{HH}$	$^3J_{HH}$	$^3J_{HH}$
CH_3(7)	I	6,3	6,5	6,3	6,4
	II	5,9	6,3	6,1	6,1
CH_3(9)	I	6,7	6,8	7,0	6,9
	II	6,8	6,8	6,8	6,9
CH_3(10)	I	6,3	6,8	6,6	6,6
	II	6,8	6,8	6,8	6,7

a) 500 MHz, 5% in C_6D_6/TMS, 7 (Me), 8
b) 360 MHz, 10% in C_6D_6/TMS, 4

Tab. 45 : Chemische Verschiebungen δH (ppm) und Kopplungskonstanten $^3J_{HH}$ (Hz) in R(-)-MenP(S)Cl

Die ^{1}H-Daten weisen folgende diastereomerenspezifischen Parameter auf:

δH8: I < II
δH9: I < II
δH7: I > II
δH10: I < II

Dabei treten die deutlichsten Effekte für die H8- und H9-Protonen auf, die sich, wie aus Abbildung 49 hervor-

geht, auffallend analog verhalten.
Während die H8- und H9-Protonen des Isomers II innerhalb der Substitutionsserie fast konstante Resonanzfrequenzen aufweisen, reagieren die entsprechenden Positionen von I offenbar empfindlicher auf die sterische Veränderung.

Die an Phosphor gebundenen Ethyl- bzw. Isopropylgruppen treten im ^{1}H-Spektrum als A_3BCX- bzw. A_3B_3CX-Systeme auf (Abb. 50). Zugeordnet wird für die Ethylverbindung der A_3- und für die Isopropylverbindung der A_3B_3-Teil, da die Methylen- bzw. Methinprotonen durch Resonanzlinien des Menthylrestes teilweise überlagert sind.
Die Werte liegen in guter Übereinstimmung mit schon bekannten ^{1}H-Daten ethyl- und isopropylsubstituierter Thiophosphorylhalogenide [101] (Tab. 45).

R(-)-MenP(S)Cl		PCH		PCCH		
		δH	J_{PH}	δH	J_{PH}	$^3J_{HH}$
R = Me	I	1,804	11,9			
	II	1,614	12,5			
Et	I	verdeckt		1,218	22,6	7,4
	II			1,131	22,2	7,4
i-Pr	I	verdeckt		0,869	20,4	6,8
				1,128	21,4	6,9
	II			1,271	21,0	6,8
				1,125	20,4	6,7
t-Bu	I			1,192	19,5	
	II			1,245	18,5	

Tab. 46 : Chemische Verschiebungen δH (ppm) und Kopplungskonstanten J_{PH}, $^3J_{HH}$ (Hz) der Gruppen R von R(-)-MenP(S)Cl

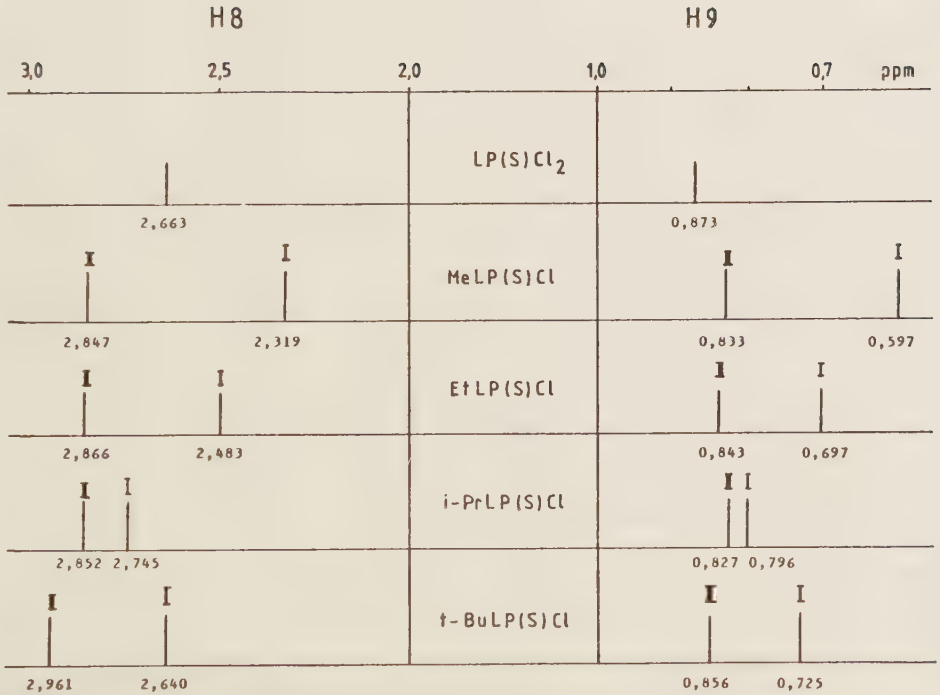


Abb. 49: Chemische Verschiebungen δH der Protonen H8 und H9 von R(-)-MenP(S)Cl
(I: Tieffeldisomeres im ^{31}P-Spektrum)

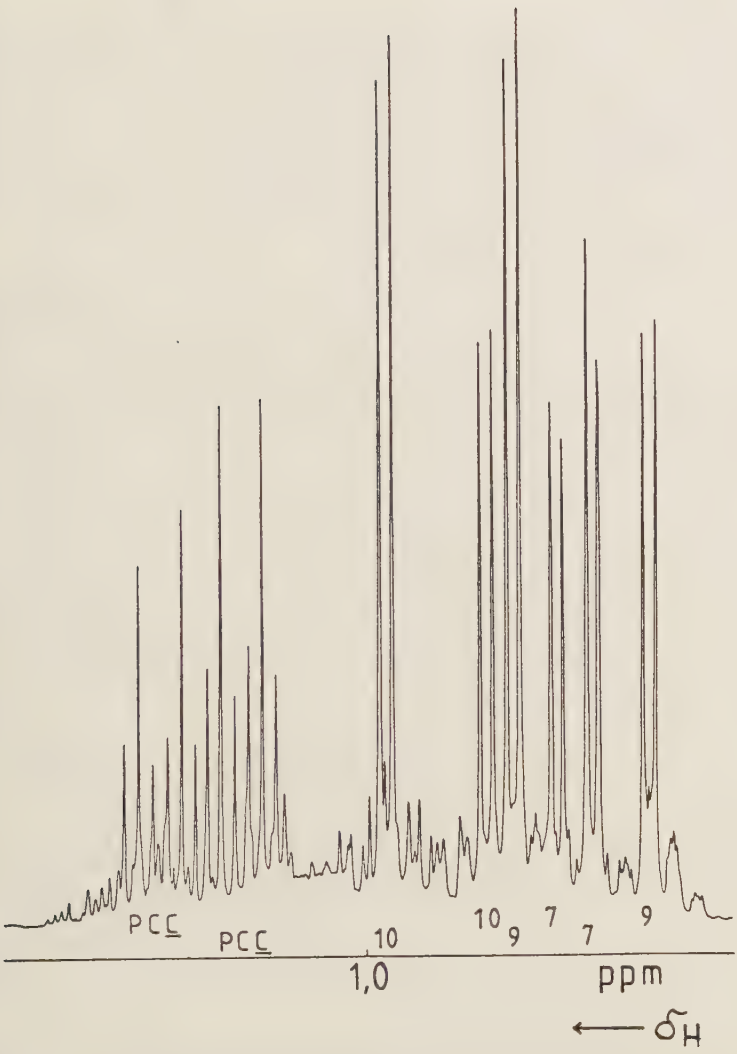


Abb. 50: Ausschnitt aus dem 500 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von Et(-)-MenP(S)Cl (Diastereomerengemisch: I/II = 60/40, 5% in C_6D_6/TMS, 8)

6.3 Phenylsubstituierte Menthylphosphorverbindungen

Es werden folgende phenylsubstituierte Verbindungen NMR-spektroskopisch untersucht:

- Chlor(-)-menthylphenylphosphan, Ph(-)-MenPCl,
- (-)-Menthylphenylthiophosphorylchlorid, Ph(-)-MenP(S)Cl ($S_{(P)}$-Isomeres und Diastereomerengemisch),
- PP'-Di(-)-menthyl-PP'-diphenylbis(thiophosphoryl)-sulfan, $[Ph(-)\text{-}MenP(S)]_2S$ ($R_{(P)}$-$S_{(P)}$-Isomeres).

Die Verbindungen eignen sich aus folgenden Gründen besonders gut für NMR-spektroskopische Strukturaufklärungen:

- Der Ringstromeffekt des Phenylrestes läßt wichtige Rückschlüsse auf die stereochemische Anordnung der Substituenten zu.
- Der Phenylrest erweist sich im ^1H-Spektrum als geeignete Sonde für selektive $^1H\{^{31}P\}$-Entkopplung, bedingt durch den großen Unterschied in der chemischen Verschiebung im Vergleich zum Alkylsystem.
- Im Bis(thiophosphoryl)sulfan $[Ph(-)\text{-}MenP(S)]_2S$ liegen zwei magnetisch nichtäquivalente Phosphoratome vor, was eine ringspezifische Zuordnung der Menthylsysteme ermöglicht.
  Die Kopplungskonstante J_{PP} ist im Gegensatz zu den direkt PP-verknüpften Diphosphanderivaten so gering, daß keine zusätzlichen Effekte zweiter Ordnung in den ^1H und ^{13}C-Spektren auftreten.

6.3.1 Chlor(-)-menthylphenylphosphan und (-)-Menthylphenylthiophosphorylchlorid, Ph(-)-MenP(X)Cl (X = :,

Betrachtet man das $^{13}C\{^1H\}$-Spektrum von Chlor-(-)-menthylphenylphosphan Ph(-)-MenPCl in Benzol oder Toluol, so fällt eine starke Linienverbreiterung bei den C2-, C3-, C4- und C8-Resonanzsig-

nalen auf, die auf die schon in Kapitel 5.1 diskutierten Austauschprozesse zurückzuführen ist.
In Chloroform als Lösungsmittel weisen aufgrund des schnellen Austauschs alle Positionen sehr scharfe Resonanzlinien auf. Tabelle 47 gibt die δC-Parameter der Verbindung in den verschiedenen Solventien an. Die aromatischen C-Atome werden durch Vergleich mit Dichlorphenylphosphan $PhPCl_2$ [102] zugeordnet.

	Ph(-)-MenPCl			
C_i	δC	J_{PC} a)	δC	J_{PC} b)
1	33,26	0	33,64	2,0
2	34,94	0	35,23	0
3	46,16	38,1	46,15	35,5
4	44,31	7,2	44,76	9,3
5	25,35	7,5	25,59	7,4
6	33,86	0	34,19	0
7	22,44	0	22,88	0
8	28,21	21,3	28,68	20,9
9	15,44	0	15,77	0
10	21,52	0	21,97	0
CP	137,88	38,2	137,64	35,7
o	130,17	23,7	130,80	23,8
m	128,54	8,4	128,76	6,8
p	129,25	0	129,75	0

a) 50,29 MHz, 5% in C_6D_6, 2
b) 50,52 MHz, 5% in $CDCl_3$, 2

Tab. 47 : Chemische Verschiebungen δC (ppm) Kopplungskonstanten J_{PC} (Hz) von Ph(-)-MenPCl

Die ^{13}C- und ^{1}H-Spektren der diastereomeren (-)-Menthylphenylthiophosphorylchloride Ph(-)-MenP(S)Cl weisen analoge stereospezifische Unterschiede auf, wie sie auch bei den alkylsubstituierten Verbindungen R(-)-MenP(S)Cl (Kap. 6.2.3) beobachtet werden (Tab. 48). Die Zuordnung der aromatischen C-Atome geschieht durch Vergleich mit Literaturdaten [102-104].

	I, $S_{(P)}$		II, $R_{(P)}$		I, $S_{(P)}$	
C_i	δC	J_{PC} a)	δC	J_{PC} a)	δC	J_{PC} b)
1	33,33	15,4	33,19	17,4	33,37	15,3
2	35,87	3,0	36,77	0	35,85	3,7
3	49,41	54,4	50,74	54,6	49,38	54,3
4	45,64	0	44,57	3,4	45,65	0
5	24,63	17,6	24,61	15,5	24,66	16,2
6	34,42	2,1	34,34	2,2	34,40	1,4
7	22,52	0	22,22	1,1	22,54	0
8	28,03	3,6	27,76	4,3	28,06	3,5
9	14,88	0	16,02	0	14,89	0
10	21,34	0	21,64	0	21,36	0
PC	138,12	81,9	135,38	86,3	138,12	81,7
o	131,26	12,0	131,57	11,1	131,30	12,2
m	128,48	12,9	128,06	14,3	128,21	12,2
p	131,94	3,2	132,01	3,2	131,94	2,8

a) 50,29 MHz, 17,2% in C_6D_6/TMS, I/II = 34/66, 10
b) 125,76 MHz, 15% in C_6D_6/TMS, 8

Tab. 48: Chemische Verschiebung δC (ppm) und Kopplungskonstanten J_{PC} (Hz) der Diastereomeren von Ph(-)-MenP(S)Cl

Das ^{13}C-{^{1}H}-Spektrum des Isomeren I ist in Abbildung 51 wiedergegeben. Da die Röntgenstrukturanalyse für Form I die $S_{(P)}$-Konfiguration ergibt, kann man, ausgehend von analogen Geometrien für Diastereomere mit gleichen NMR-Parametersätzen, den ^{31}P-Tieffeldisomeren I folgende

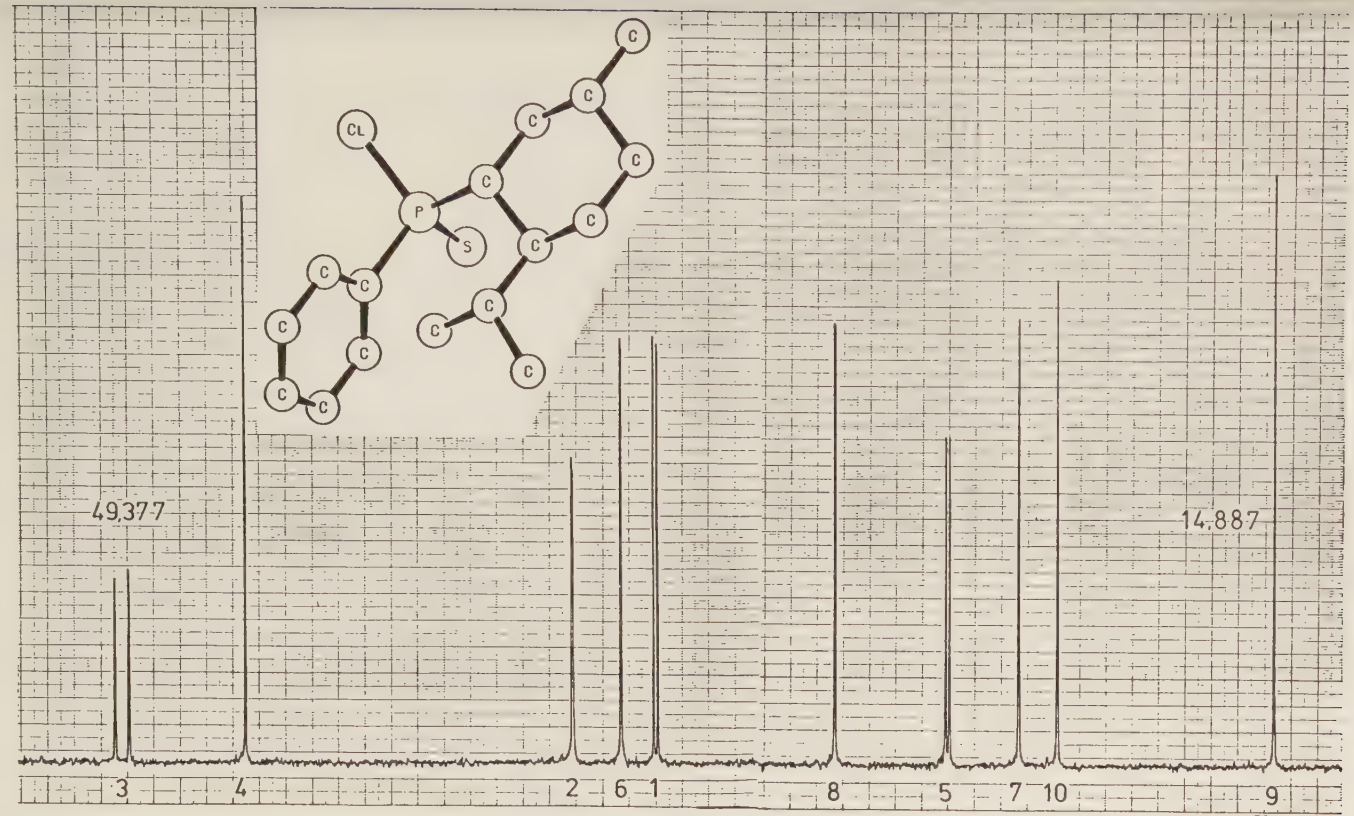


Abb. 51: Menthylteil des 125,76 MHz $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrums von Ph(-)-MenP(S)Cl ($S_{(P)}$-Form) (15% in C_6D_6/TMS, 8)

Konfigurationen am Phosphoratom zuordnen:

R(-)-MenP(S)Cl, I

R = Me: $R_{(P)}$
R = Et: $R_{(P)}$
R = i-Pr: $R_{(P)}$
R = t-Bu: $S_{(P)}$
R = Ph: $S_{(P)}$

Die ^{1}H-Daten der Methylgruppen beider Diastereomerer sind in Tabelle 49 erfaßt. Für das Spektrum des Reinisomeren werden alle ^{1}H-Resonanzen des Menthylsystems vollständig zugeordnet, während eine weitere Auswertung des Protonenspektrums vom Diastereomerengemisch ohne 2D-NMR wenig aussichtsreich erscheint (Abb. 52,53)

H_i	I, $S_{(P)}$ $\delta H^{a)}$	II, $R_{(P)}$ $\delta H^{a)}$	I, $S_{(P)}$ $\delta H^{b)}$
1ax			1,280
2ax			1,659
2eq			2,493
3ax			2,456
4ax			1,896
5ax			0,835
5eq			1,527
6ax			0,770
6eq			1,540
7	0,873 (6,4)[c)]	0,470 (5,5)	0,873 (6,4)
8		3,102	1,758
9	0,075 (6,7)	0,976 (6,8)	0,080 (8,0)
10	0,707 (6,7)	1,044 (6,8)	0,712 (8,0)
o	7,933	7,933	8,003
m/p	7	7	7

a) 200 MHz, 17,2% in C_6D_6/TMS, I/II = 34/66, 10
b) 500 MHz, 15% in C_6D_6/TMS, 8
c) Kopplungskonstanten $^3J_{HH}$ (Hz)

Tab. 49: Chemische Verschiebungen δH der Diastereomeren von Ph(-)-MenP(S)Cl

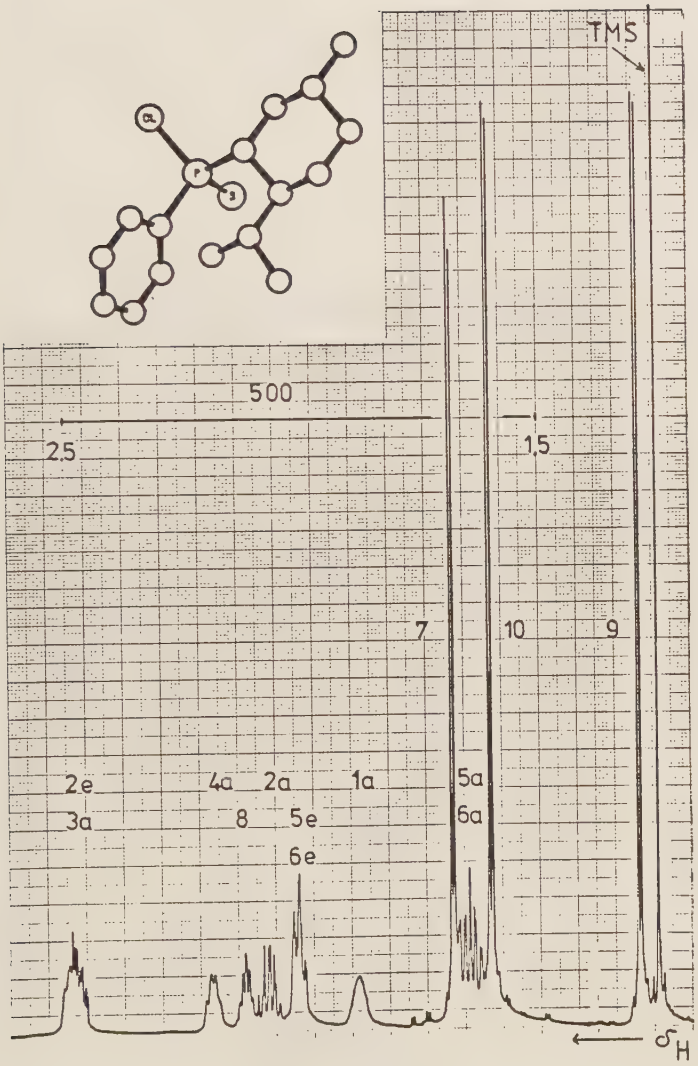
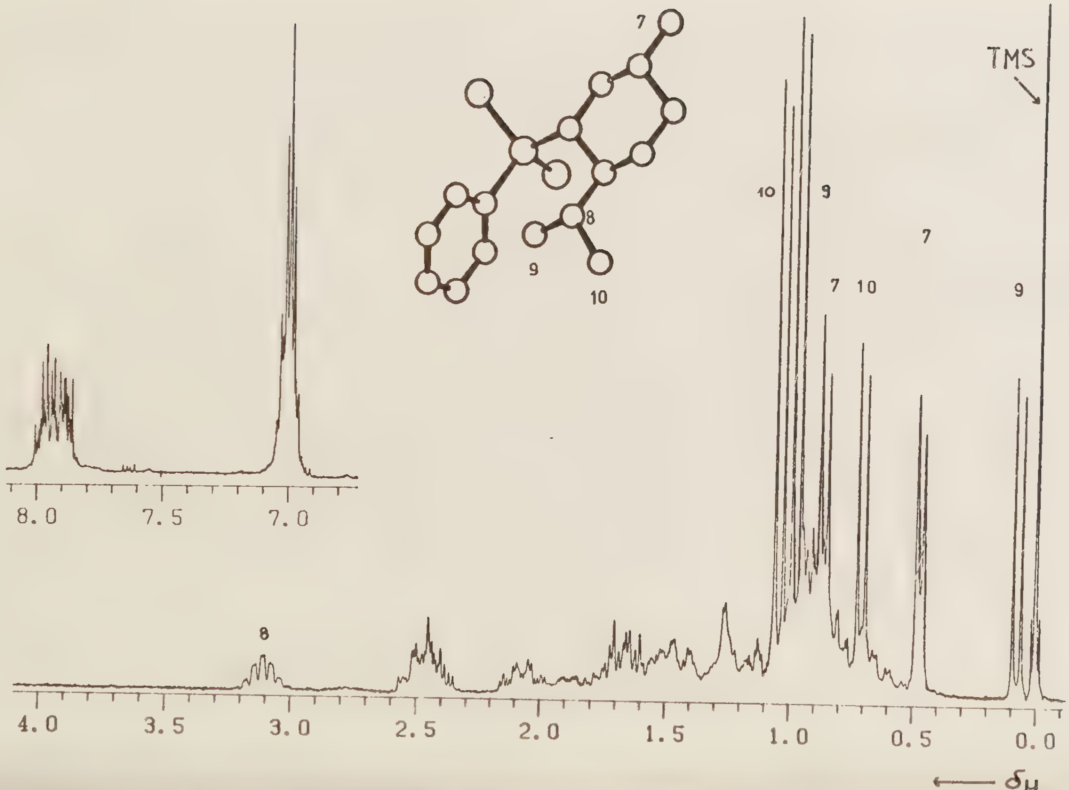


Abb. 52: Menthylteil des 500 MHz ^{1}H-NMR-Spektrums von Ph(-)-MenP(S)Cl ($S_{(P)}$-Form) (15% in C_6D_6/TMS, 8)



<u>Abb. 53:</u> 200 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum des Diastereomerengemischs
von Ph(-)-[illegible]

Im $S_{(P)}$-Isomeren fällt eine außerordentlich starke Hochfeldverschiebung der H9-Protonen auf, die wie das folgende Kapitel zeigt, zum überwiegenden Teil durch den aromatischen Ringstromeffekt verursacht wird.
Im $R_{(P)}$-Isomeren ist hingegen eine Hochfeldverschiebung der H7-Protonen zu beobachten, die ebenfalls deutlich größer ausfällt als in den alkylsubstituierten Thiophosphorylderivaten R(-)-MenP(S)Cl, so daß auch hier ein Einfluß des Ringstromeffekts wahrscheinlich ist. Das würde bedeuten, daß die Lage des Phenylrings im Isomeren II sich in bezug auf das Restmolekül verändert, wie es aus Abbildung 54 hervorgeht. Diese Konformation erklärt auch die Beziehung $^2J_{PC4} > {}^2J_{PC}$ im Isomeren II, die in Kapitel 6.2.3 ausführlich diskutiert wurde.

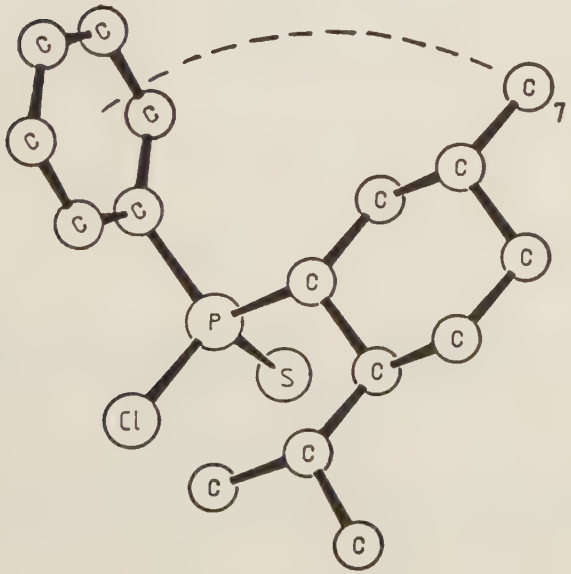


Abb. 54: $R_{(P)}$-Diastereomeres von Ph(-)-MenP(S)Cl
(KUEPLO-Simulation)

6.3.2 Der aromatische Ringstromeffekt am Beispiel des $S_{(P)}$-Isomeren von (-)-Menthylphenylthiophosphorylchlorid Ph(-)-MenP(S)Cl

Um einen Vergleich von Festkörperstruktur und Molekülgeometrie in Lösung zu erreichen, wird der Ringstromeffekt auf quantitativer Basis nach dem JOHNSON-BOVEY-Modell [105] berechnet. Hierbei können Abstände und Orientierungen von H-Atomen in bezug auf die Phenylringebene mit Hilfe der Röntgenstrukturdaten ermittelt werden.
Im Falle der hier beschriebenen Menthylverbindung soll auf diese Art der Unterschied der chemischen Verschiebungen δH von CH_3-9- und CH_3-10-Protonen vorausgesagt werden. Dieses Verfahren wurde bei der Aufklärung der Molekülstruktur eines t-Butyl-phenylphosphinsäure(-)-menthylesters t-BuPhP(O)O(-)-Men erstmalig erfolgreich angewandt [20].
In Abbildung 55 wird Z als Zentrum der aromatischen Ringebene definiert. Die Lage eines Protons zum Ring wird durch den Abstand r_i und den Winkel λ_i charakterisiert.

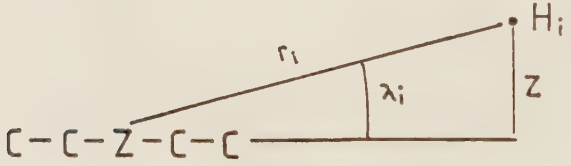


Abb. 55: Definition von Abständen r_i und Winkeln λ_i für das JOHNSON-BOVEY-Modell [105,106] (der Literatur [20] entnommen)

Der Einfluß des aromatischen Ringstroms kann als eine Funktion der Koordinaten Z_i und P_i dargestellt werden:

$$Z_i = (r_i/R) \sin(\lambda_i)$$
$$P_i = (r_i/R) \cos(\lambda_i) \quad (R = 1{,}38\ A)$$

Dabei ist R die CC-Bindungslänge im aromatischen Ring. Eine Vereinfachung der Rechnung beruht darauf, daß die Positionen H9a-c und H10a-c als fixiert und nicht als rotierend angenommen werden.
Die so erhaltenen Einzelbeiträge zur chemischen Verschiebung werden gemittelt (Tab. 50).

H_i	r_i(A)	λ_i(°)	$\Delta\delta$H(ppm)
8	3,32	48,6	-0,554
9a	3,57	53,1	-0,553
9b	4,91	63,3	-0,314
9c	3,76	77,5	-0,888
10a	5,23	63,5	-0,261
10b	6,04	57,4	-0,137
10c	5,39	47,3	-0,109

Tab. 50: Durch den Ringstromeffekt bedingte Beiträge zur chemischen Verschiebung $\Delta\delta$H für die Protonen H8, H9 u. H10

Eine Berechnung mit Hilfe der Tabellenwerte von EMSLEY, FEENEY und SUTCLIFFE [106] ergibt, daß die näher am Aromaten befindlichen H9-Protonen eine Hochfeldverschiebung von -0,416 ppm erfahren, was mit dem gefundenen Wert von -0,632 ppm relativ gut übereinstimmt.
Auch für die H8-Position wird im $S_{(P)}$-Isomeren eine starke Hochfeldverschiebung gefunden (-1,4 ppm), die allerdings nur zum Teil auf dem Ringstromeffekt (~-0,6 ppm) zurückgeführt werden kann. Abbildung 56 zeigt den SCHAKAL-Molekülplot des $S_{(P)}$-Isomeren mit eingetragenen Beiträgen

zur chemischen Verschiebung, die durch den Ringstromeffekt verursacht werden.

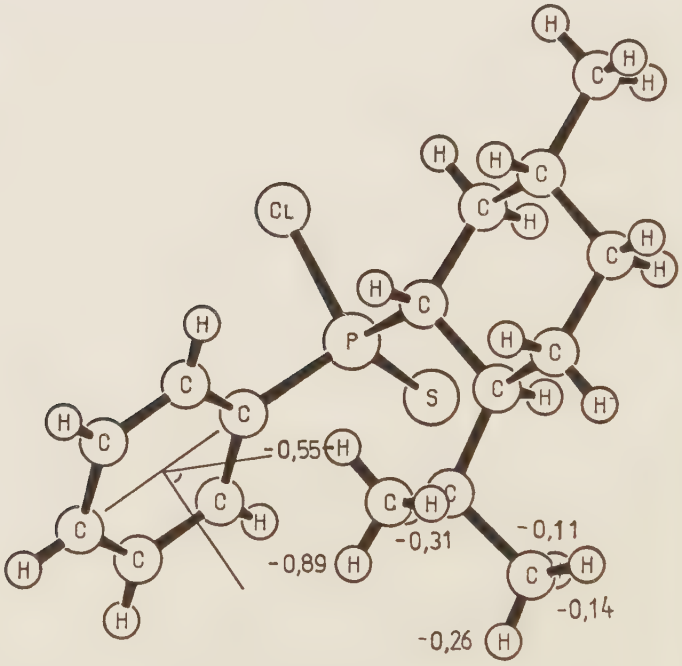
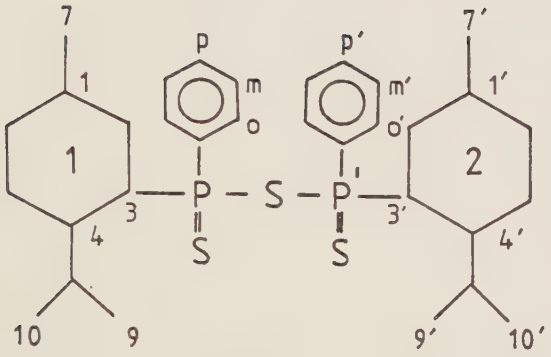


Abb. 56: Beiträge des Ringstromeffekts zu den chemischen Verschiebungen δH(ppm) am $S_{(P)}$-Isomeren von Ph(-)-MenP(S)Cl

6.3.3 P,P'-Di(-)-menthyl-P,P'-diphenylbis(thiophosphoryl)-sulfan [Ph(-)-MenP(S)]$_2$S

Das $R_{(P)}$-$S_{(P)}$-Isomere von Bis(thiophosphoryl)sulfan [Ph(-)-MenP(S)]$_2$S enthält 32 verschiedene H-, 28 C- und 2 P-Atomlagen.



Das $^{31}P\{^{1}H\}$-Spektrum ist vom AX-Typus mit

$$\delta_A = 84{,}21 \text{ ppm}$$
$$\delta_X = 73{,}43 \text{ ppm}$$
$$^{2}J_{PP} = 18{,}9 \text{ Hz}.$$

Bedingt durch ihre unterschiedlichen absoluten Konfigurationen zeigen die beiden Phosphoratome eine deutliche Differenz ihrer chemischen Verschiebung.
Auch die mit ihnen verknüpften Ringsysteme sind magnetisch nichtäquivalent, so daß man in den ^{1}H- und ^{13}C-Spektren zwei konfigurationsspezifische Parametersätze erhält.
Das Problem der ringspezifischen Zuordnung wird wie folgt gelöst:
Zunächst gibt ein selektives $^{1}H\{^{31}P\}$-Entkopplungsexperiment die Zugehörigkeit der o-ständigen Phenylprotonen zu den Phosphoratomen an:

$$\delta H_o = 7{,}963 \text{ ppm } (12{,}1 \text{ Hz})$$
$$\delta H_{o'} = 8{,}398 \text{ ppm } (12{,}8 \text{ Hz})$$

Das hochfeldverschobene ortho-Proton gehört zum tieffeldverschobenen Phosphorsignal.
Die ^{13}C-Daten werden mit Hilfe von ADEPT-Spektren [21)]

(Abb. 57) zugeordnet. Die ringspezifische Zuordnung erfolgt durch Tripelresonanzversuche $^{13}C\{^{1}H\}\{^{31}P\}$ und wird bestätigt und ergänzt durch $^{1}H/^{13}C$-Verschiebungskorrelationsspektren (Tab. 51 , Abb. 58). Abbildung 57 zeigt das normale $^{13}C\{^{1}H\}$-Spektrum und das ADEPT-Spektrum für den aromatischen Bereich.
Quarternäre C-Atome treten hierbei nicht in Resonanz.

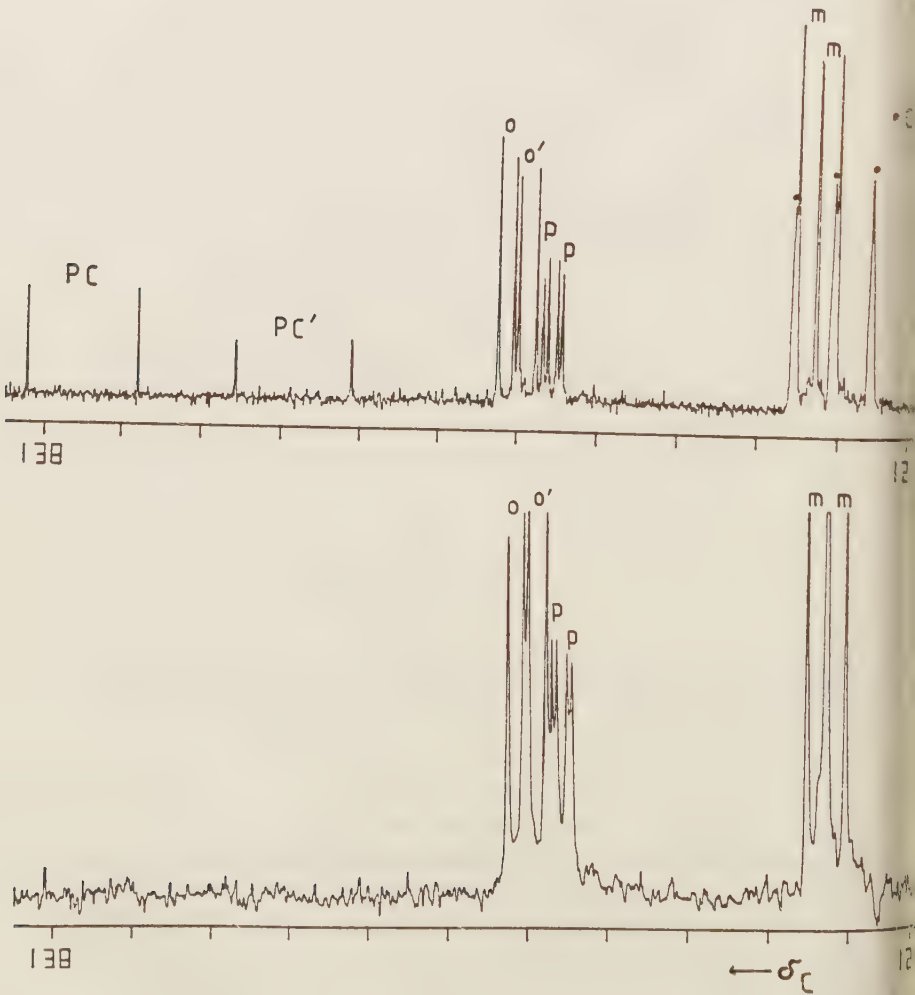


Abb. 57: Vergleich von 50,29 MHz $^{13}C\{^{1}H\}$- und ADEPT-Spektren für den Tieffeldbereich von $[Ph(-)\text{-}MenP(S)]_2S$

Die ^{13}C-Daten der Phenylringatome stimmen gut überein mit den von HARRIS et al [104] gefundenen Werten für das Tetrakisphenylbis(thiophosphoryl)sulfan $[Ph_2P(S)]_2S$ und anderen phenylsubstituierten P(V)-Derivaten [103].

	Ring 1[a]				Ring 2	
C_i	δC	J_{PC}			δC	J_{PC}
1	33,26	15,5			33,52	15,6
2	36,67	3,0			37,35	2,6
3	45,69	46,9			49,22	47,3
4	44,74	1,9			45,09	2,6
5	24,92	11,1			25,22	10,8
6	34,41	2,2			34,25	2,0
7	22,38	0			22,41	0
8	27,43	20,8			27,35	21,0
9	15,70	0			16,43	0
10	21,49	0			21,49	0
PC	137,37	70,4			134,72	73,5
ortho	132,02	9,9			131,75	11,5
meta			128,29	13,3		
			128,05	10,7		
para			131,52	3,0		
			131,34	3,1		

a) Die Bezeichnung 1 bzw. 2 für die Menthylringsysteme bezieht sich hier auf ihre Zugehörigkeit zum tieffeld- bzw. hochfeldverschobenen Phosphoratom.

Tab. 51: Chemische Verschiebungen δC (ppm) und Kopplungsparameter J_{PC}(Hz) des $R_{(P)}$-$S_{(P)}$-Isomeren von $[Ph(-)\text{-MenP(S)}]_2S$
(50,29 MHz, 19,2% in C_6D_6/TMS, 9)

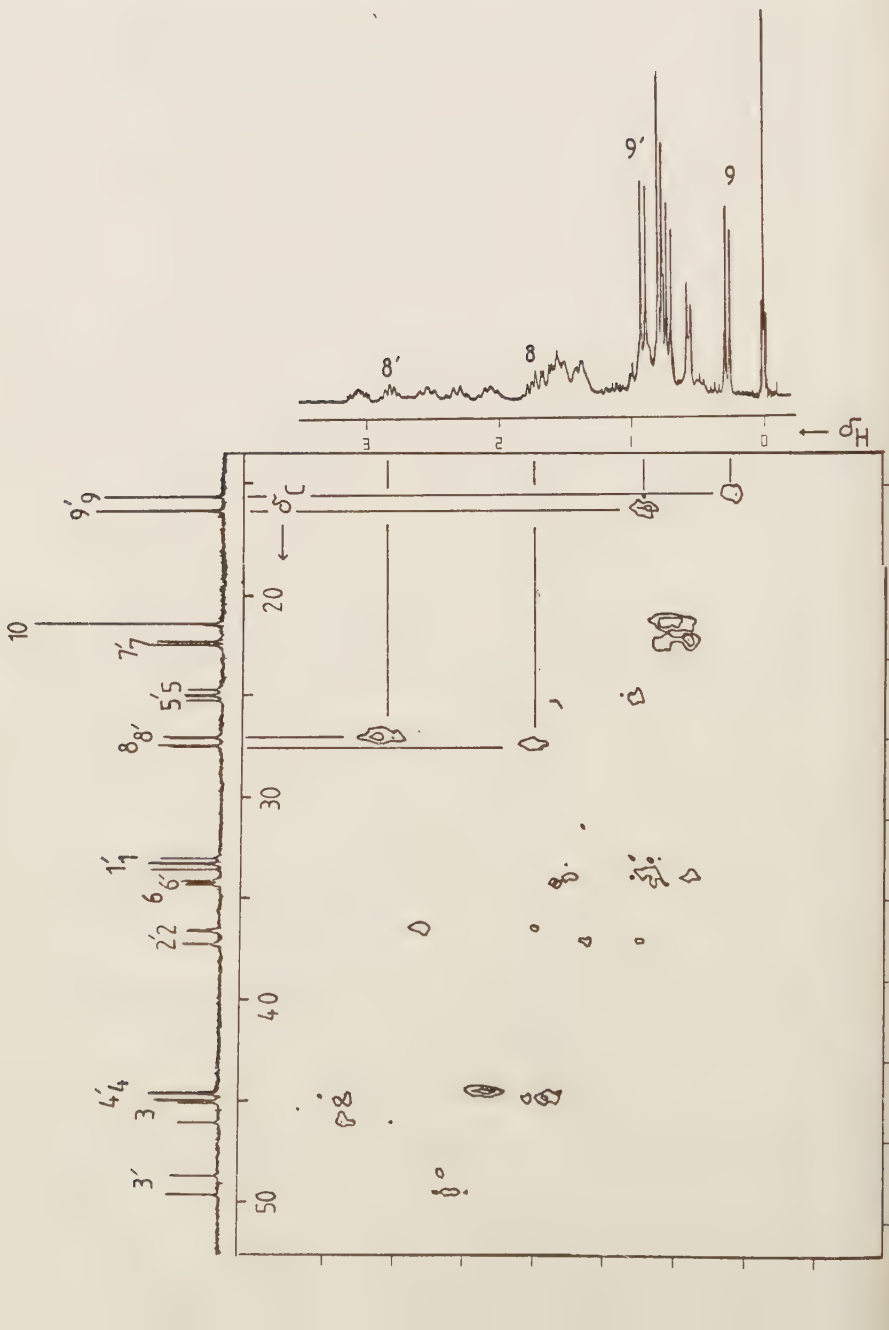

8'
8
9'
9
δH
δC
10
9'9
7'7
5'5
8'8
1'1
6'6
2'2
4'4
3
3'
20
30
40
50

Abbildung 59 veranschaulicht die Zuordnung der C3-Atome mit Hilfe des Tripelresonanzexperiments.

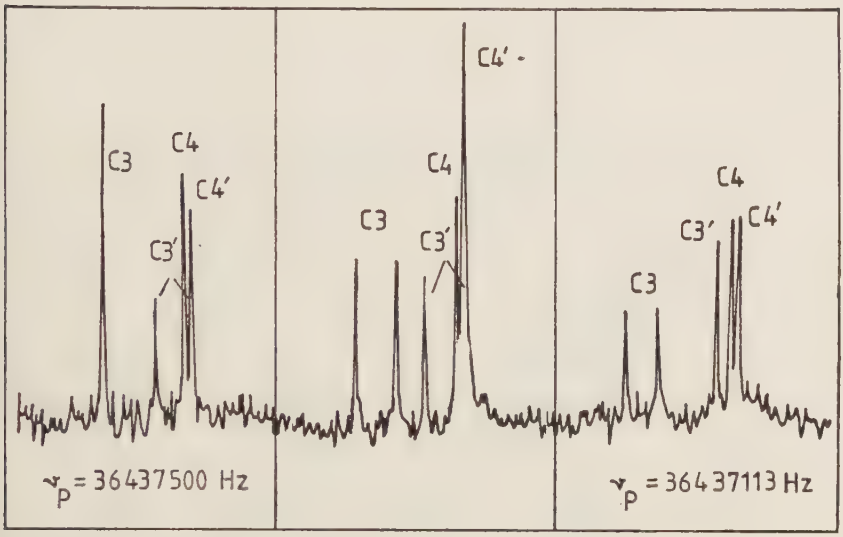


Abb 59: 22,63 MHz $^{13}C\{^1H\}\{^{31}P\}$-Experiment an Ph(-)-MenP(S)Cl ($R_{(P)}$-$S_{(P)}$) (Tieffeldbereich)

Die Analyse des Protonenspektrums (Abb. 60, Tab. 52) gelingt mit folgenden Methoden:

- Eine $^1H/^{31}P$-Verschiebungskorrelation gibt die Kopplung des H3-Atoms mit dem dazugehörigen Phosphorkern an.
- Ein homokorreliertes $^1H/^1H$-Spektrum zeigt die Kopplungen der Protonen untereinander und ermöglicht damit eine Unterteilung zu den beiden verschiedenen Menthylringsystemen (Abb. 61).

Faßt man die Ergebnisse der ^{13}C- und ^1H-Spektren zusammen, so führen folgende Kriterien zu einer Zuordnung der absoluten Konfiguration:

J_{PC2} : 1 > 2
J_{PC4} : 1 < 2

H8: 1 < 2
H9: 1 < 2
H7: 1 > 2
H10: 1 < 2

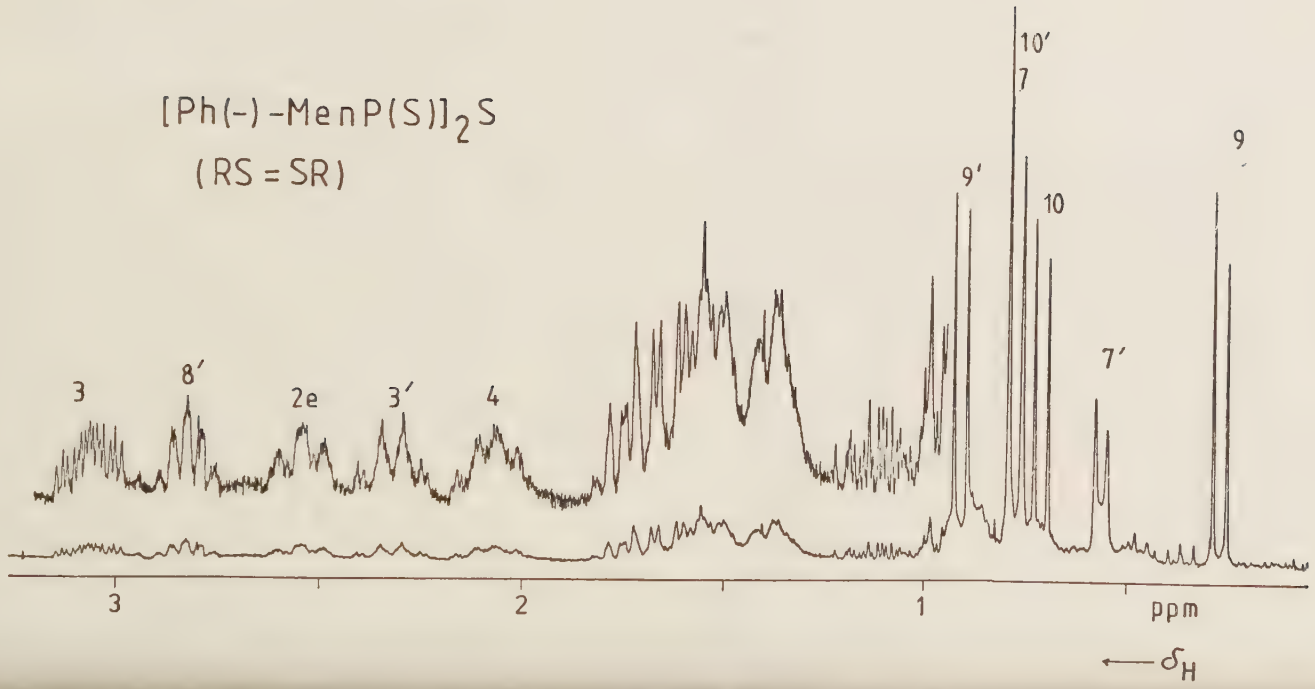


Abb. 60: 200 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum von [Ph(-)-MenP(S)]$_2$S ($R_{...}$ $S_{...}$-Form)

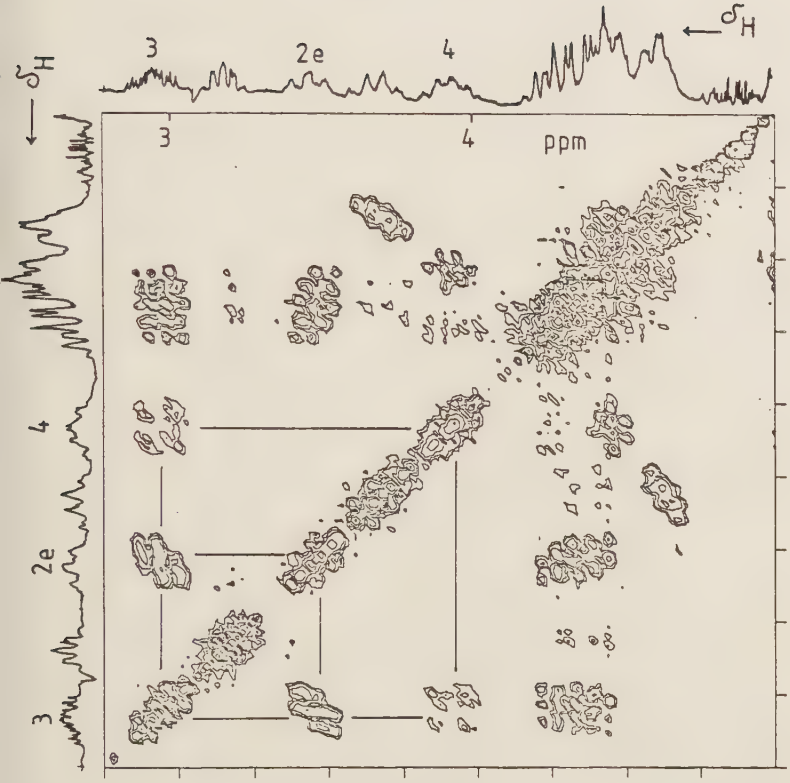


Abb. 61: $^1H/^1H$-2D-Korrelationsspektrum (COSY) von $[Ph(-)\text{-}MenP(S)]_2S$ (Ausschnitt)

Da der Parametersatz für Ring 1 in allen charakteristischen Merkmalen mit den Daten des $S_{(P)}$-Isomeren von Ph(-)-MenP(S)C übereinstimmt, liegt es nahe, für das dazugehörige P-Atom eine analoge Konfiguration zu postulieren. Das würde bedeuten, daß dem tieffeldverschobenen Phosphorsignal ebenfalls die $S_{(P)}$-Konfiguration zugewiesen wird. Damit ergibt sich für ein Gemisch aller drei Diastereomeren im $^{31}P\{^1H\}$-Spektrum die in Abbildung 3 getroffenen Zuordnungen.

	Ring 1		Ring 2	
H_i	δH	$^3J_{HH}$	δH	$^3J_{HH}$
1a	1,412		0,942	
2a	1,688		0,974	
2e	2,534		1,364	
3a	3,040		2,309	
4a	2,075		1,640	
5a	0,931		0,897	
5e	1,557		1,101	
6a	0,827		0,495	
6e	1,504		0,797	
7	0,773	6,8	0,560	5,9
8	1,749		2,814	
9	0,268	6,8	0,902	6,8
10	0,711	6,8	0,773	6,8
o	7,963		8,398	
m/p		7,050		

Tab. 52: 200 MHz ^1H-NMR-Daten von $[Ph(-)\text{-}MenP(S)]_2S$ (4,8% in C_6D_6/TMS, 9)

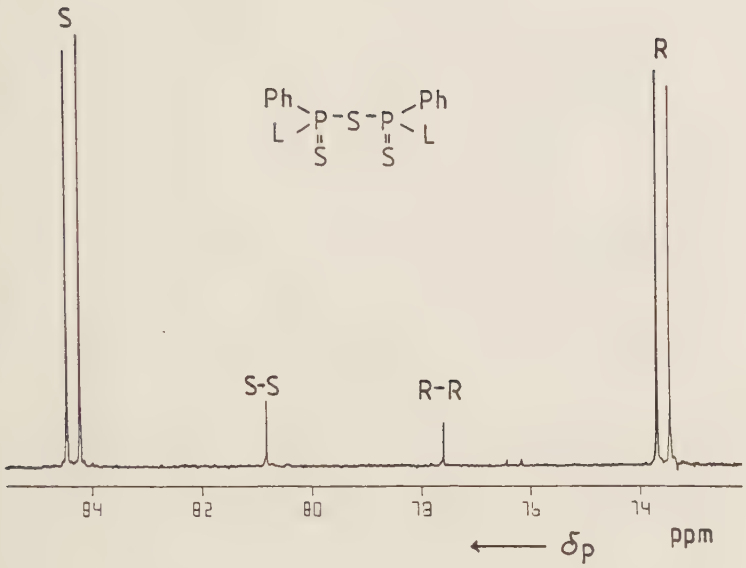


Abb. 62 : 36,43 MHz $^{31}P\{^{1}H\}$-Spektrum der drei Diastereomeren von $[Ph(-)\text{-}MenP(S)]_2S$ mit Zuordnung der absoluten Konfiguration am Phosphor

6.4 Menthylsubstituierte Diphosphanderivate $[R(-)\text{-}MenP(X)]_2$ (R = Me, Et, t-Bu; X = :,S)

Tabelle 53 gibt eine Übersicht über die ^{31}P-Daten der menthylsubstituierten Diphosphanverbindungen $[R(-)\text{-}MenP(X)]_2$, die teils als Reinisomere teils als Isomerengemische vorliegen. Diastereomere mit gleicher Konfiguration am Phosphor ($R_{(P)}\text{-}R_{(P)}$, $S_{(P)}\text{-}S_{(P)}$) werden im folgenden als racemanalog bezeichnet. Ihr Erscheinungsbild im $^{31}P\{^{1}H\}$-Spektrum wurde bereits in Kapitel 5.3.1 diskutiert.

Verbindung	Form	δP(ppm)	J_{PP}(Hz)
$[Me(-)\text{-}MenP]_2$ [a]	"racI" [b]	-49,62	
	"racII"	-66,61	
	$R_{(P)}\text{-}S_{(P)}$	-46,69	163,5
		-54,35	
$[t\text{-}Bu(-)\text{-}MenP]_2$ [c]	"rac"	-5,08	
$[Me(-)\text{-}MenP(S)]_2$ [d]	"racI"	50,67	
	$R_{(P)}\text{-}S_{(P)}$	48,93	55,0
		43,44	
$[Et(-)\text{-}MenP(S)]_2$	"racI" [e]	60,41	
	"racII" [f]	54,67	
	$R_{(P)}\text{-}S_{(P)}$ [g]	61,73	63,4
		54,17	
$[Ph(-)\text{-}MenP(S)]_2S$ [h]	"racI"	80,83	
	"racII"	77,61	
	$R_{(P)}\text{-}S_{(P)}$	84,33	19,1
		73,58	

a) 81,02 MHz, 50% in C_6D_6/2

b) Mit "racI" bzw. "racII" werden hier die im ^{31}P-Spektrum tieffeld- bzw. hochfeldverschobenen Diastereomeren mit gleicher Konfiguration an den Phosphoratomen gekennzeichnet.

c) 36,43 MHz, 10% in C_6D_6-CD_3, 1

d) 36,43 MHz, 18% in C_6D_6, 1

e) 36,43 MHz, Reaktionsgemisch in Ligroin, 1

f) 81,02 MHz, 5,3% in C_6D_6, 2

g) 81,02 MHz, 4,0% in C_6D_6, 2

h) 81,02 MHz, 4,8% in C_6D_6, 9

Tab. 53: $^{31}P\{^1H\}$-Daten menthylsubstituierter Diphosphanverbindungen $[R(-)\text{-}MenP(X)]_2X$ (X = :,S; Z = -,S)

In den $^{13}C\{^1H\}$-Spektren der racemanalogen Formen erwartet man eine Reihe typischer AA'X-Systeme in Form von "scheinbar einfachen" Tripletts (Abb.63). In den $^{13}C\{^1H\}$-Spektren der "meso"-Formen treten hingegen Überlagerungen von ABX- bis ABM-Charakter auf, da hier die Differenz der beiden Phosphorresonanzen $|\nu_A - \nu_B|$ sehr viel größer als die Kopplungskonstante J_{AB} wird. Es liegen zwei intramolekular diastereotope Menthylringsysteme in einem Molekül vor und damit doppelte Parametersätze in den NMR-Spektren. Abbildung 64 veranschaulicht dies anhand eines direkten Vergleiches der $^{13}C\{^1H\}$-Spektren von $[Et(-)\text{-}MenP(S)]_2$. Das $^{13}C\{^1H\}$-Spektrum des Diastereomerengemischs von $[Me(-)\text{-}MenP]_2$ zeigt im Hochfeldbereich die phosphorständigen Methylgruppen (Abb. 65). Deutlich sind die "racemischen" Formen ("deceptively simple" Tripletts mit ihren unterschiedlichen N-Werten) von den ABX-Spektren des "meso" Isomeren zu unterscheiden.

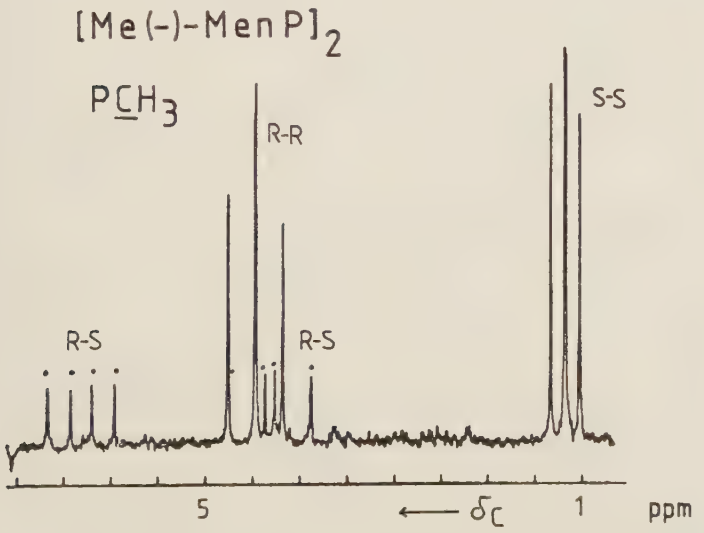


Abb. 65: Hochfeldbereich des 50,29 MHz $^{13}C\{^1H\}$-Spektrums von $[Me(-)\text{-}MenP]_2$ (drei Diastereomere)

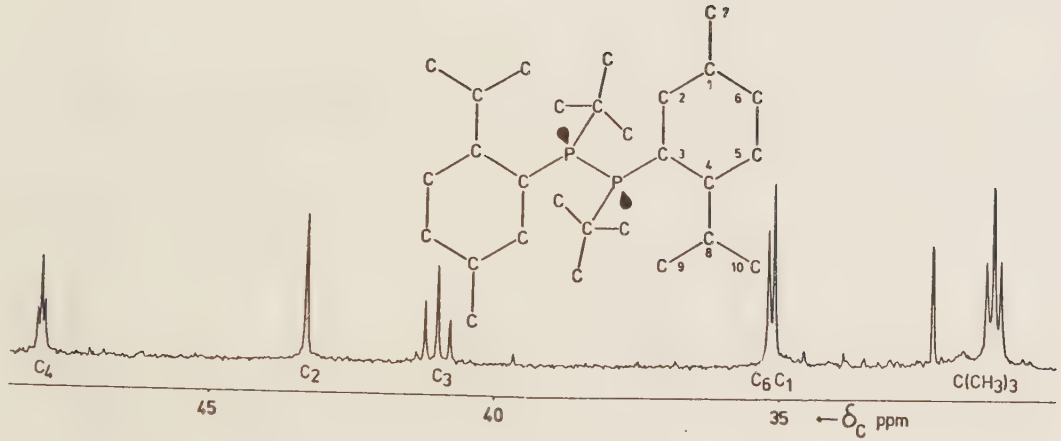


Abb. 63: 90,52 MHz $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von [t-Bu(-)-MenP]$_2$ ($R_{(P)}$-$R_{(P)}$-Form; 10% in $C_6D_5CD_3$/TMS, 4)

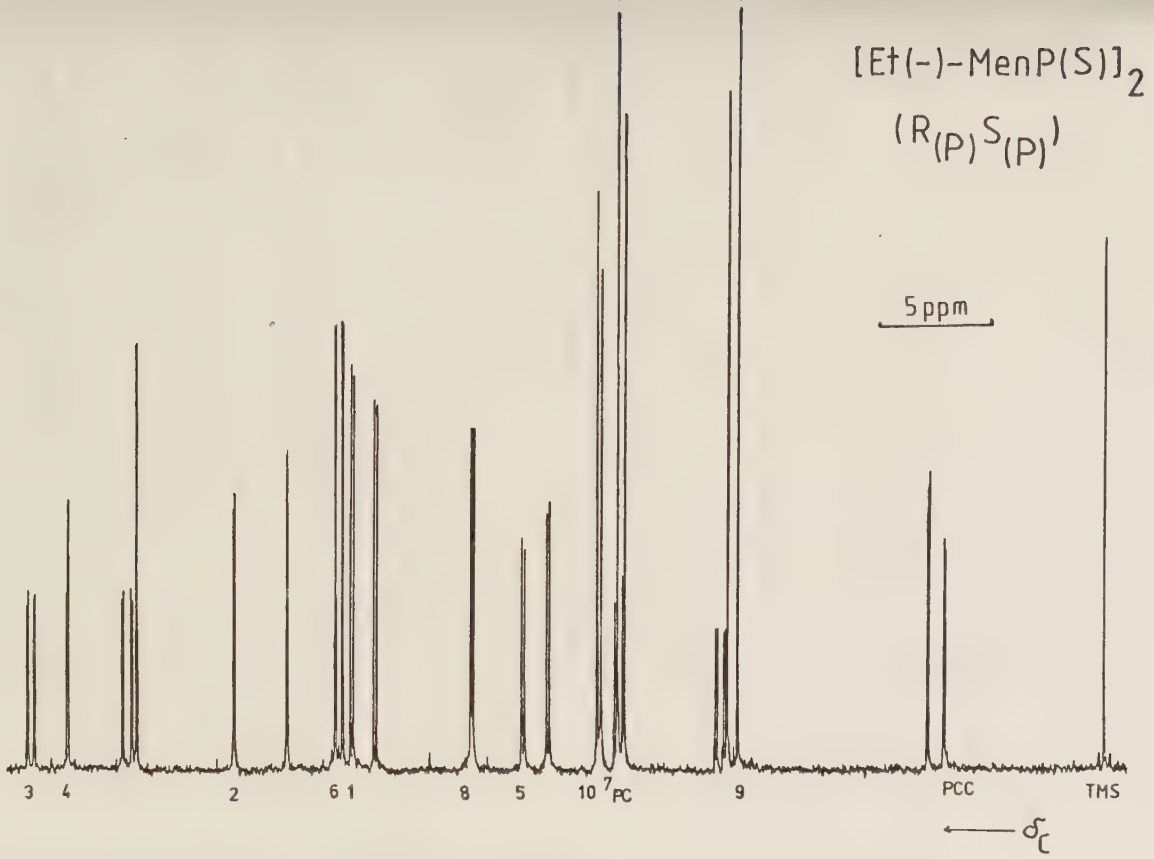
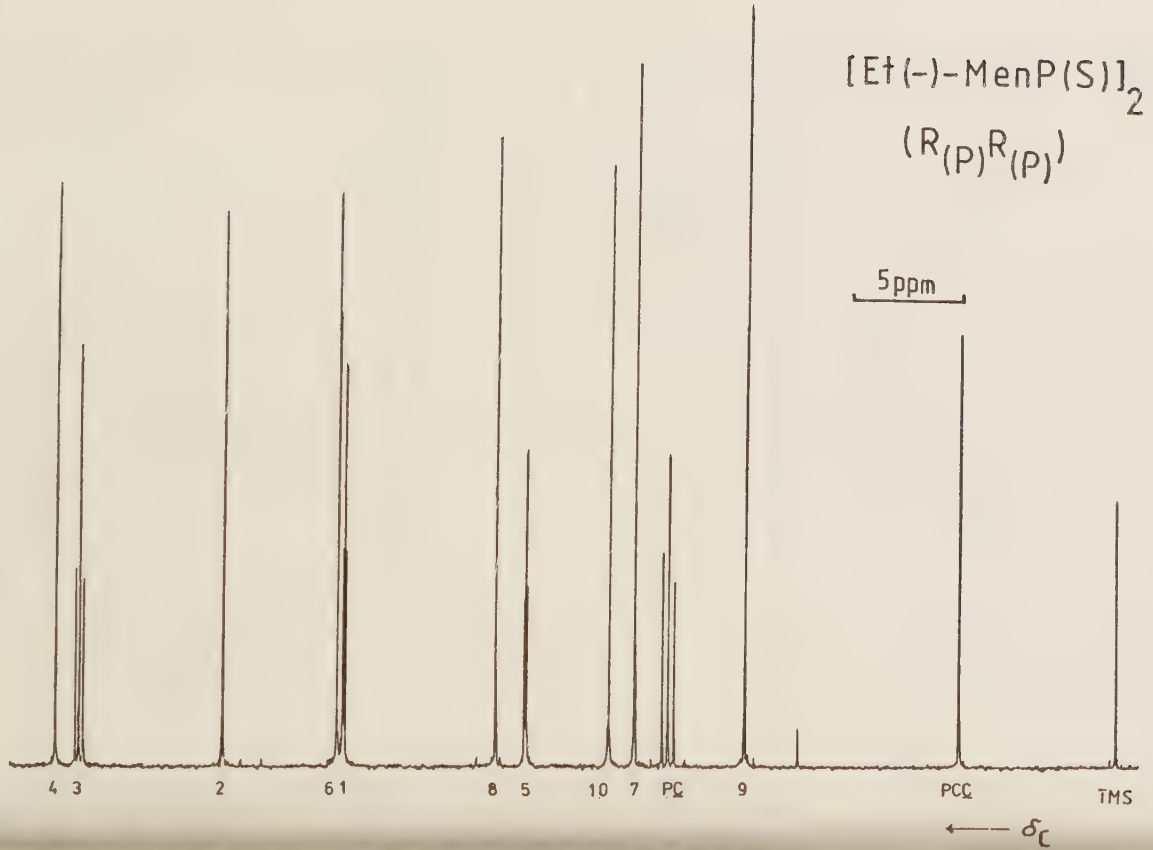


Abb. 64a: 125,62 MHz $^{13}C^{1}\{H\}$-NMR-Spektrum von $[Et(-)\text{-}MenP(S)]_2$ ($R_{(P)}$-$S_{(P)}$-Form; 4% in C_6D_6/TMS, 8)


[Et(-)-MenP(S)]2
(R(P)R(P))
5ppm
4 3
2
6 1
8 5
10 7
PC
9
PCC
TMS
δC

Die Interpretation der ^{1}H-Spektren dieser Verbindungsklasse beschränkt sich hier auf die Resonanzen der Methylgruppen und der Alkylreste R am Phosphor. Für das "racemische" [t-Bu(-)-MenP]$_2$ liegt die tert.-Butylresonanz als scheinbar einfaches Triplett eines [A_aM_mX]$_2$-ähnlichen Spinsystems vor. Bedingt durch die im Vergleich zum Diphosphan geringere Kopplung J_{PP} im Diphosphandisulfid resultiert für die phosphorständige Methylgruppe des "racemischen" [Me(-)-MenP(S)]$_2$ ein ähnliches Spektrenbild wie für die Methylgruppe von [Met-BuP(S)]$_2$ Kap. 4.1). Für "meso"-[Me(-)-MenP(S)]$_2$ beobachtet man im Bereich der Phosphor-Methylgruppen zwei ABX_3- bis AMX_3-Systeme (Abb. 66).

Abbildung 67 stellt Ausschnitte aus den Protonenspektren der diastereomeren Disulfide [Et(-)-MenP(S)]$_2$ ($R_{(P)}$-$R_{(P)}$ und $R_{(P)}$-$S_{(P)}$) dar. Man beobachtet erwartungsgemäß einen zweifachen Parametersatz für die $R_{(P)}$-$S_{(P)}$-Form. Eine der H_9-Protonengruppen zeigt die charakteristische, stereospezifische Hochfeldverschiebung, die hier als Hinweis auf die $S_{(P)}$-Konfiguration am zugehörigen Phosphoratom angesehen werden kann.

Während die Methylprotonen der Ethylgruppen für "meso"-[Et(-)-MenP(S)]$_2$ als Spektren erster Ordnung (A_3B_2X-System) erscheinen, zeigen sie für die racemanaloge Form noch erhebliche "second-order"-Effekte (größere Linienbreite).

Da die absolute P-Konfiguration des "racemischen" [Et(-)-MenP(S)]$_2$ durch Kristallstrukturanalyse zu $R_{(P)}$ bestimmt wird, bietet sich hier wieder die Möglichkeit an, diastereomerenspezifische NMR-Parameter mit denen der Modellsubstanz zu vergleichen und zur Konfigurationszuordnung der anderen Verbindungen zu benutzen.

Aus dem ^{31}P{^{1}H}-Spektrum läßt sich folgende Schlußfolgerung ziehen:

Die "racemische" $R_{(P)}$-Form liegt auf der rechten Seite des AB-Systems, so daß man $R_{(P)}$ als Hochfeld- und $S_{(P)}$

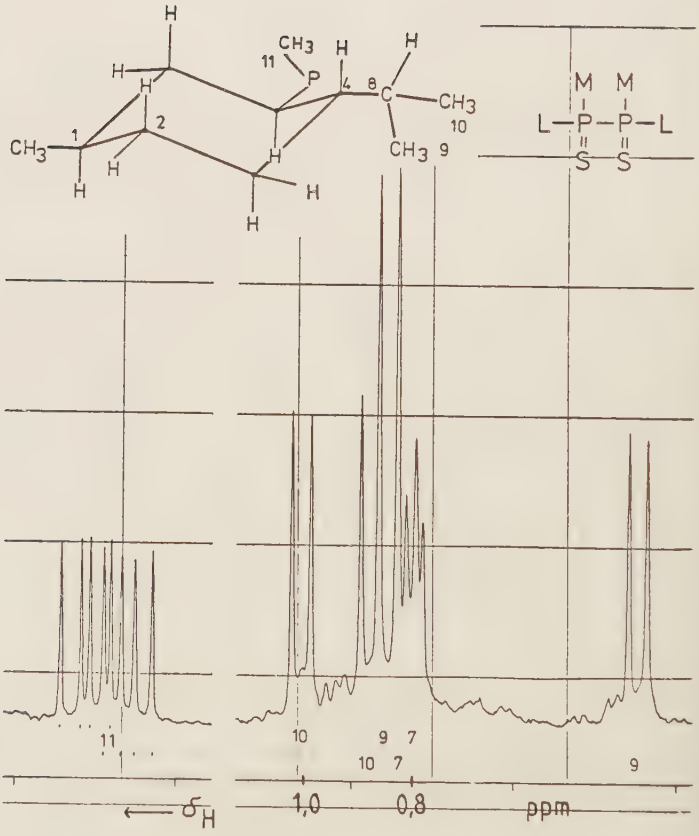


Abb. 66: Hochfeldbereich des 200 MHz ^{1}H-NMR-Spektrums von [Me(-)-MenP(S)]$_2$ ($R_{(P)}$-$S_{(P)}$-Form; 6% in C_6D_6/TMS, 10)

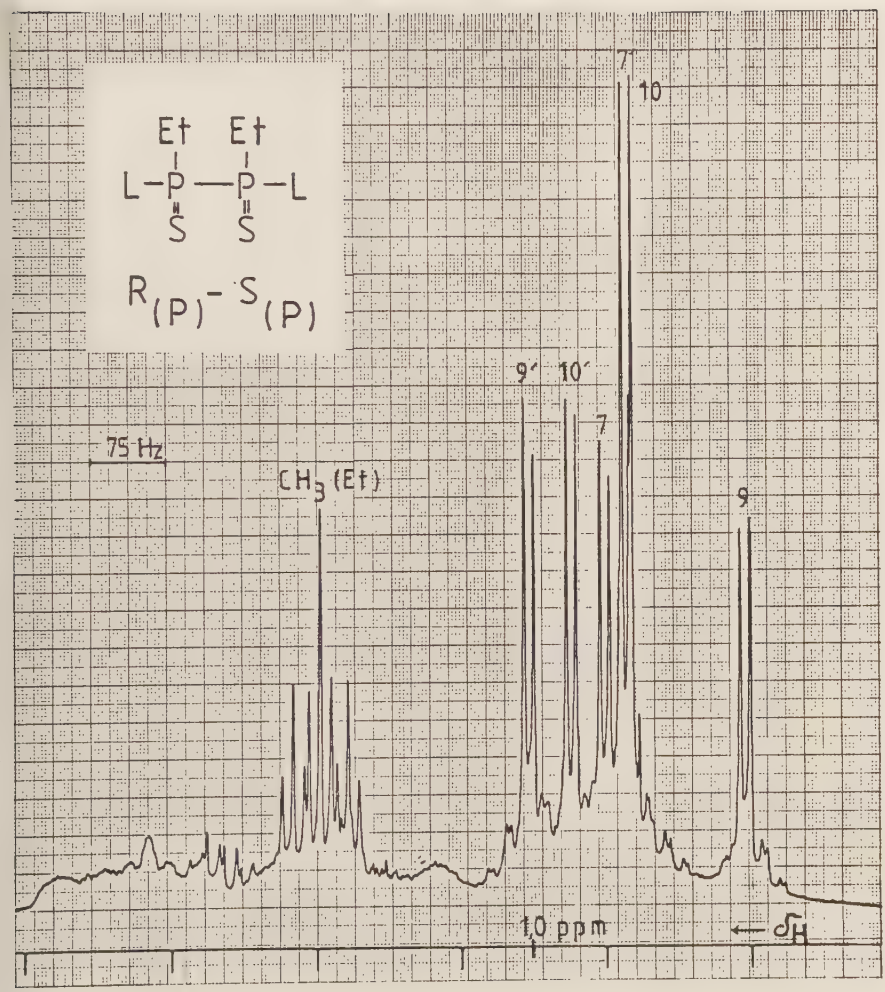


Abb. 67a: Hochfeldbereich des 500 MHz ^{1}H-NMR-Spektrums von [Et(-)-MenP(S)]$_2$ ($R_{(P)}$-$S_{(P)}$-Form; 4% in C_6D_6/TMS, 8)

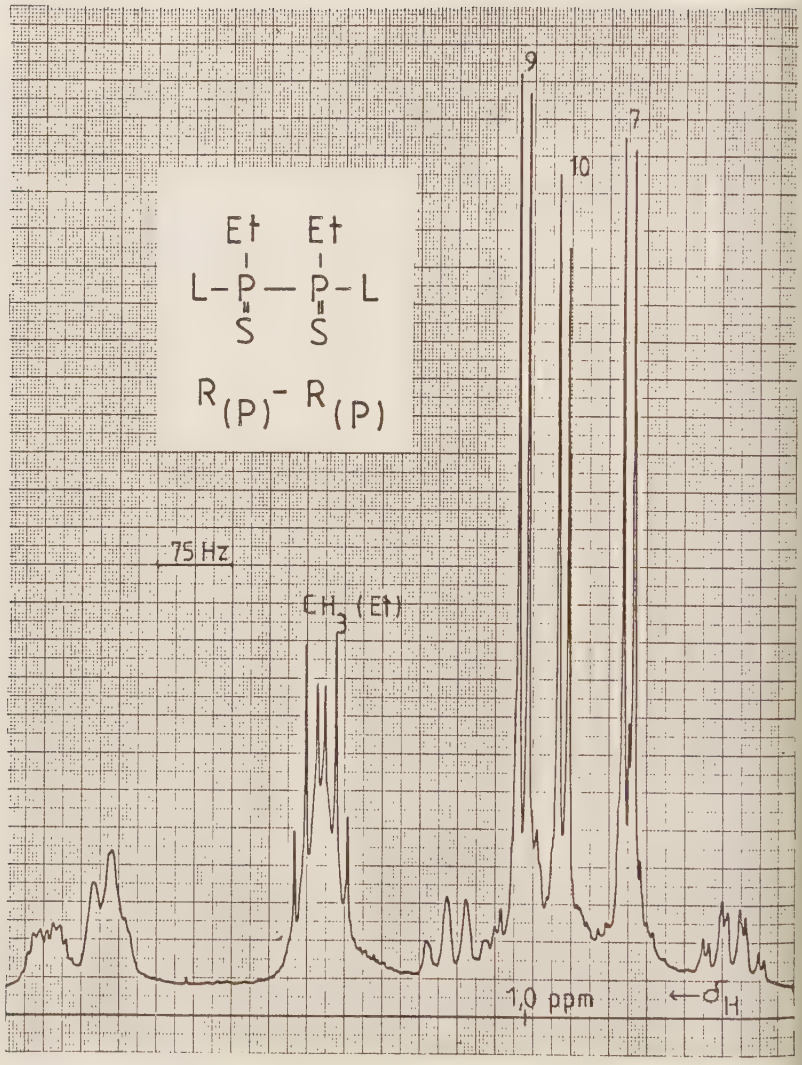
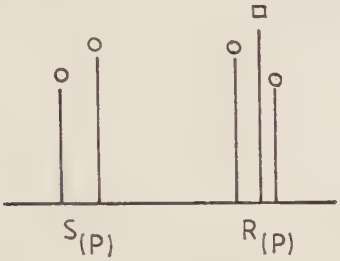
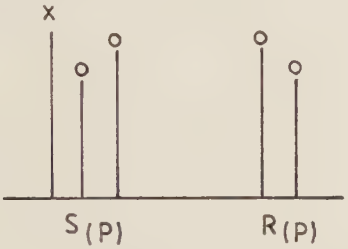


Abb. 67b: Hochfeldbereich des 500 MHz ^{1}H-NMR-Spektrums von $[Et(-)\text{-}MenP(S)]_2$ ($R_{(P)}$-$R_{(P)}$-Form; 5% in C_6D_6/TMS, 8)

als Tieffeldisomeres betrachten kann.



Das $^{31}P\{^{1}H\}$-Spektrum zweier Diastereomerer von $[Me(-)\text{-}MenP(S)]_2$ ergibt folgendes Bild:



Da durch den Austausch eines Methyl- durch einen Ethylsubstituenten nur graduelle, aber keine grundsätzlichen Veränderungen von chemischen und spektroskopischen Eigenschaften zu erwarten sein sollten, erscheint eine Analogzuordnung von R- bzw. S-Konfiguration gerechtfertigt. Die Tabellen 54 bis 57 fassen die ^{1}H- und ^{13}C-Daten der hier untersuchten Diphosphanderivate zusammen. Die Zuordnung von H9/H10 (Tab. 54) geschieht hier in Analogie zu dem Diphosphanderivat $[Ph(-)\text{-}MenP(S)]_2S$, für das die Reihenfolge der chemischen Verschiebungen mit Hilfe der $^{1}H/^{13}C$-Verschiebungskorrelation bewiesen ist (Kap. 6.3.3).

Verbindung		δH7	δH9	δH10	δH(R)
[Me(-)-MenP(S)]$_2$					
$R_{(P)}$-$S_{(P)}$ a)	1	0,900 (6,8)	0,663 (6,9)	0,918 (6,8)	1,831 (11,4/6,6)
	2	0,800 (5,0)	1,004 (6,6)	0,934 (6,8)	1,875 (10,8/7,6)
$S_{(P)}$-$S_{(P)}$ b)					1,726 (N = 4,11)
[Et(-)-MenP(S)]$_2$					
$R_{(P)}$-$S_{(P)}$ c)	1	0,901 (6,5)	0,684 (6,9)	0,869 (7,0)	1,313 (18,5/7,5)
	2	0,871 (6,0)	1,009 (6,8)	0,947 (6,7)	1,281 (19,5/7,5)
$R_{(P)}$-$R_{(P)}$ d)		0,870 (6,7)	1,010 (6,5)	0,956 (6,7)	1,276 (20,5/7,5)
[t-Bu(-)-MenP]$_2$					
$R_{(P)}$-$R_{(P)}$ e)		0,856 (6,8)	0,958 (7,2)	0,937 (6,9)	1,381 (N = 13,5)

a) 200 MHz, 6% in C_6D_6/TMS, 10
b) 200 MHz, 2% in C_6D_6/TMS, 10
c) 500 MHz, 4% in C_6D_6/TMS, 8
d) 500 MHz, 5% in C_6D_6/TMS, 8
e) 360 MHz, 10% in $C_6D_5CD_3$/TMS, 4

Tab. 54: Chemische Verschiebungen δH(ppm) und Kopplungskonstanten (Hz) (in Klammern angegeben) von [R(-)-MenP(X)]$_2$, X = :,S

	[Me(-)-MenP]$_2$ [a]				[t-Bu(-)-MenP]$_2$ [b]
	$R_{(P)}$-$S_{(P)}$ [c]		$R_{(P)}$-$R_{(P)}$	$S_{(P)}$-$S_{(P)}$	$R_{(P)}$-$R_{(P)}$
C_i	δ C	δ C	δ C	δ C	δ C
1	34,33	34,29	34,12	34,22	35,12
2	39,80	39,35	38,50	39,43	43,28
3	46,58	44,55	45,03	44,19	40,99
4	38,24	37,65	37,95	36,77	47,86
5	25,96	d)	25,83	25,43	32,38
6	35,62	35,43	35,56	35,35	35,25
7	22,59	22,65	22,59	22,65	22,41
8	27,66	27,50	27,89	27,68	27,74
9	15,35	15,16	15,29	15,22	15,78
10	21,62	21,43	21,67	21,62	21,48
P<u>C</u>	6,33	4,28	1,18	4,46	26,80
P<u>C</u>C	-	-	-	-	31,31
	J_{PC}	J_{PC}	N_{PC}	N_{PC}	N_{PC}
1	1,2	1,2	0	0	0
2	8,2	4,7	9,4	3,4	0
3	9,4	8,3	12,5	14,0	40,6
	1,0	0			
4	3,3	3,8	11,2	8,0	11,4
5	4,7	d)	7,8	6,8	0
6	br.	br.	0	0	0
7	0	0	0	0	0
8	19,0	20,3	21,4	22,7	26,0
9	1,1	1,6	0,8	0	0
10	0	0	0	0	0
P<u>C</u>	23,3	24,4	15,5	28,8	0
	12,3	19,5			
P<u>C</u>C	-	-	-	-	22,5

a) 50,29 MHz, 50% in C_6D_6/TMS, 2

b) 90,52 MHz, 10%in $C_6D_5CD_3$/TMS, 4

c) keine ringspezifische Zuordnung

d) verdeckt von der Signalgruppe bei 25,83 ppm

<u>Tab. 55:</u> Chemische Verschiebungen δ C(ppm) und Kopplungsparameter J_{PC} und N_{PC}(Hz) von [R(-)-MenP]$_2$ ($N_{PC} = J_{PC} + J_{P'C}$; R = Me, t-Bu)

	$R_{(P)}$-$S_{(S)}$ [a]				$S_{(P)}$-$S_{(P)}$ [b]	
C_i	δC [c]	J_{PC}	δC [c]	J_{PC}	δC	J_{PC}
1	33,52	12,5	32,39	14,6	33,76	~10
2	38,75	3,5	35,83	2,4	37,81	0
		0,5				
3	47,24	32,1	42,86	41,2	44,52	42,4
		5,4		6,0		
4	45,47	3,9	43,14	3,9	44,77	0
		2,4		2,2		
5	25,71	12,1	24,57	12,7	25,48	14,9
		1,4				
6	34,30	1,5	33,91	1,6		
7	22,67	0	22,52	0	22,45	0
8	28,41	3,5	28,21	3,4	28,51	0
9	16,81	0	16,03	0	16,93	0
10	21,61	0	21,57	0	21,43	0
PC	17,53	39,9	13,85	41,8	15,86	54,8
		13,4		11,4		

a) 50,29 MHz, 6% in C_6D_6/TMS, 10

b) 50,29 MHz, 2% in C_6D_6/TMS, 10

c) keine ringspezifische Zuordnung

Tab. 56: Chemische Verschiebungen δC(ppm) und Kopplungskonstanten J_{PC} (Hz) von [Me(-)-MenP(S)]$_2$

Folgende charakteristischen Eigenschaften der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Parameter gehen mit einer Tieffeldverschiebung des Phosphoratoms parallel:

- Tieffeldverschiebung von H7,
- Hochfeldverschiebung von H9,
- Tieffeldverschiebung von C4,
- Tieffeldverschiebung von C8.

Diese diastereospezifischen Parameter ermöglichen eine Einteilung der racemanalogen Formen von [Me(-)-MenP]$_2$ und [Me(-)-MenP(S)]$_2$ in $S_{(P)}$-$S_{(P)}$ oder $R_{(P)}$-$R_{(P)}$-Isomere, was in den Tabellen 54 bis 57 berücksichtigt ist.

	$R_{(P)}$-$S_{(P)}$ a)				$R_{(P)}$-$R_{(P)}$ b)	
C_i	δC c)	J_{PC}	δC c)	J_{PC}	δC	J_{PC}
1	33,63	12,1	32,61	13,9	34,27	12,2
2	38,87	3,2	36,54	3,1	39,65	0
3	47,89	29,6	43,59	40,0	45,95	34,6
		5,9		7,4		
4	46,24	4,5	43,18	0	47,00	0
		3,2				
5	25,98	12,1	24,88	12,8	26,27	13,5
		1,3				
6	34,38	0	34,05	1,3	34,56	0
7	22,69	0	22,51	0	22,57	0
8	28,21	3,4	28,31	3,3	27,58	0
9	16,82	0	16,37	0	16,54	0
10	21,77	0	21,46	0	21,44	0
PC	21,69	33,3	17,15	37,0	19,95	52,7
		12,4		9,6		
PCC	7,90	4,4	7,16	3,9	7,07	0
				2,1		

a) 100,61 MHz, 4% in C_6D_6/TMS, 6

b) 100,61 MHz, 5% in C_6D_6/TMS, 6

c) keine ringspezifische Zuordnung

Tab. 57: Chemische Verschiebungen δC(ppm) und Kopplungskonstanten J_{PC} (Hz) von[Et(-)-MenP(S)]$_2$

Dem "Racem"-Isomeren von [t-Bu(-)-MenP]$_2$ wird aufgrund der ^{1}H-NMR-Daten die $R_{(P)}$-$R_{(P)}$-Konfiguration zugeordnet (Tab. 54).

Für die ^{13}C-Daten der "Meso"-Formen ist eine ringspezifische Zuordnung ohne das Vorliegen von 2D-NMR-Spektren nur in einzelnen charakteristischen Positionen (C4, C8) möglich. Daher erfolgt die Einteilung ihrer Resonanzfrequenzen in den Tabellen 55 - 57 lediglich nach ihrer Tief- bzw. Hochfeldverschiebung. Die oben aufgeführten

diastereospezifischen NMR-Eigenschaften stimmen mit denen der menthylsubstituierten Thiophosphorylchloride R(-)-MenP(S)Cl überein (Kap. 6.2.3).

Aus den N_{PC}-Werten der Diphosphane (Tab. 55) sind Rückschlüsse auf die Konformationen der einzelnen Diastereomeren möglich.

So gilt für die Beziehung eines C-Atoms zum freien Elektronenpaar des β-ständigen Phosphoratoms:

$$|N_{PC}|_{gauche} < |N_{PC}|_{trans}$$ 120,121)

Abbildung 68 zeigt die bevorzugten Rotameren für $[R(-)\text{-MenP}]_2$ mit R = Me, t-Bu. Der dominierende Einfluß auf die Konformerenpopulation geht offensichtlich von den Wechselwirkungen der jeweils sterisch sperrigeren Alkylgruppen aus.

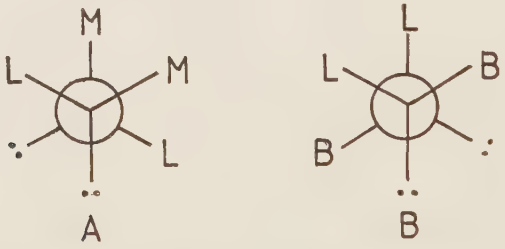


Abb. 68: Konformere von $(S_{(P)}\text{-}S_{(P)})\text{-}[Me(-)\text{-MenP}]_2$ (Form A) und $(R_{(P)}\text{-}R_{(P)})\text{-}[t\text{-Bu}(-)\text{-MenP}]_2$ (Form B)

Der vergleichsweise große Wert für die PC3-Kopplung in $(S_{(P)}\text{-}S_{(P)})\text{-}[Me(-)\text{-MenP}]_2$ (N_{PC} = 14,0) deutet darauf hin, daß neben der hier beschriebenen Form A auch andere Rotamere im Gleichgewicht auftreten, bei denen die trans-Ständigkeit der (-)-Menthylgruppe zum freien Elektronenpaar realisiert ist.

Die N_{PC}-Werte von $(R_{(P)}\text{-}R_{(P)})$- und $(R_{(P)}\text{-}S_{(P)})\text{-}[Me(-)\text{-MenP}]_2$ deuten auf eine gauche-Ständigkeit aller Alkylgruppen zu den freien Elektronenpaaren hin. Für die $R_{(P)}\text{-}R_{(P)}$-Form resultiert damit ein Konformeres mit trans-ständigen Elektronenpaaren, in dem die jeweils gleichen Alkylgruppen gauche zueinander stehen, während das $R_{(P)}\text{-}S_{(P)}$-Isomere die alltrans-Form darstellt.

C Experimenteller Teil

1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Alle Arbeiten mit P(III)-Verbindungen wurden unter Inertgasatmosphäre (nachgereinigter Stickstoff) und bei Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.
Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel (Fa. Merck, Korngröße 0,06 - 0,2 mm) benutzt.
Die angegebenen Siede- und Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Die physikalisch-chemischen Untersuchungen wurden mit folgenden Geräten vorgenommen:

IR: Perkin-Elmer 283 (Die vollständigen IR-Daten der hier untersuchten Verbindungen liegen dem Betreuer der Arbeit vor.)

MS: Varian Mat 311 A. Sämtliche Proben wurden über den Direkteinlaß eingeführt. Molekülionen $M^{+\cdot}$ sind mit ihren relativen Intensitäten bezogen auf den Basispeak (rel. Int. = 100%) angegeben. Die Aufnahmebedingungen der Elektronenstoß-Ionisations-Massenspektren (EI-MS) werden durch die Ionisierungsenergie in eV, den Emissionsstrom in µA, die Quellentemperatur (QT) und die Probentemperatur (PT) in °C angegeben.

UV: Zeiss-DMR 21

Polarimetrie: Perkin-Elmer 241 MC. Es wurden thermostatisierbare Küvetten mit Quarz-Suprasil-Fenstern in Schichtlängen von 1.000 und 0.100 dm verwendet.

NMR: Die hier benutzten Spektrometer sind in Kapitel 6 und im weiteren Teil der Arbeit durch ihre Laufnummer gekennzeichnet:

1 HX - 90 R, Bruker-Physik
2 WP - 200, Bruker-Physik
3 WM - 250, Bruker-Physik
4 WP - 360, Bruker-Physik
5 WM - 400, Bruker-Physik
6 AM - 400, Bruker-Physik
7 WM - 500, Bruker-Physik
8 AM - 500, Bruker-Physik
9 XL - 200, Fa. Varian
10 Nic - 200, Nicolet
11 Nic - 300, Nicolet
12 FX - 200, Jéol

^{31}P-NMR: 1, 2, 4, 9, 10 (chemische Verschiebungen bezogen auf 85%ige H_3PO_4; positives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung).

^{1}H-, ^{13}C-NMR: 1 - 10 (chemische Verschiebung bezogen auf TMS).

Die analytischen Gehaltsbestimmungen wurden nach folgenden Methoden durchgeführt:

Chlorbestimmung: nach Aufschluß mit KOH/H_2O_2 durch potentiometrische Titration als AgCl mit 0,1n $AgNO_3$-Lösung

Phosphorbestimmung: nach Na_2O_2-Aufschluß in der PARR-Bombe Fällung als Ammoniummolybdatophosphat, Umfällung als Magnesiumammoniumphosphat und gravimetrische Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat.

Schwefelbestimmung: nach Aufschluß mit Na_2O_2 in der PARR-Bombe gravimetrisch als Bariumsulfat.

Die mit $^{+)}$ gekennzeichneten Analysen wurden dankenswerterweise von der Fa. Henkel durchgeführt.

Bestimmung des Gehalts von Grignardlösungen: acidimetrisch mit 0,1n H_2SO_4

Best. des Gehalts von H_2S-Lösungen in Pyridin: jodometrisch (Rücktitration mit 0,1n $Na_2S_2O_3$-Lsg.)

2 Tetraalkyldiphosphanderivate $[RR'P(X)]_2Z$ (X = :,S; Z = -,S) mit achiralen Resten R und R'

2.1 Präparative Darstellung

Die im folgenden aufgeführten Ausgangs- und Vergleichssubstanzen standen zur Verfügung (a)) oder wurden analog zu schon bekannten Vorschriften dargestellt (b)).

Verbindung	Lit.
Met-BuP(S)SNa [a)]	32)
Met-BuP(S)Br [a)]	32)
Met-BuPCl [b)]	8)
rac-[Ett-BuP]$_2$ [a)]	41)
meso/rac-[Ett-BuP(S)]$_2$ [a,b)]	41)
rac-[i-Prt-BuP]$_2$ a)	9)
meso/rac-[i-Prt-BuP(S)]$_2$ a)	9)

Chlormethyltert.-butylphosphan 21:

Sdp. 136°C (Lit. 130 ± 3°C)
Ausb. 52 - 57% (Lit. 58%)
EI-MS (70eV, 60uA, QT: 200°C, PT : RT): m/e = 138 (8,1%)
$[\alpha]_D^{25}$: 0,0 (0,532g/100ml, C_6H_6)
$^{31}P\{^1H\}$-NMR (5% in C_6D_6, 1): δP = 114,5ppm
^1H-NMR (5% in C_6D_6, 1): δH(Me) = 1,222ppm
$^2J_{PH}$ = 9,2 Hz
δH(t-Bu) = 0,963ppm
$^3J_{PH}$ = 13,3 Hz

rac-1,2-Dimethyl-1,2-ditert.-butyldiphosphan 19a

Das Produkt wird durch Modifikation der Literaturvorschrift [8)] dargestellt.

5,7g (0,25 Mol) entkrustetes Natrium werden in 750 ml Dioxan bei 100-102°C dispergiert.
Zu der Dispersion gibt man bei 50-60°C Innentemperatur langsam eine Lösung von 34,2g (0,25 Mol) Met-BuPCl 21 in 100 ml Dioxan (1h) und rührt anschließend noch 4h bei 50-60°C.
Der blauviolett gefärbte Nd. wird über ein Schlenkrohr abfiltriert. Das Filtrat wird bei Normaldruck über eine 30 cm Vigreux-Kolonne eingeengt und der verbleibende Rückstand im Ölpumpenvakuum über eine Zincke-Apparatur feinfraktioniert. Man erhält eine farblose Flüssigkeit.
Sdp. 52-53°C/0,3 Torr (Lit. 43-44°C/0,05 Torr [8])
Ausb. 12,3g = 48% (Lit. 44% [8])
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (25% in C_6D_6, 1): δP = -31,73 ppm
^{1}H-NMR (25% in C_6D_6, 1): δH(Me) = 0,921 ppm
δH(t-Bu) = 1,110 ppm

rac - 1,2-Dimethyl-1,2-ditert.-butyldiphosphandisulfid 20a

Das Produkt wird in Analogie zur Literaturvorschrift [8] dargestellt.
Smp. 118°C
Ausb. 3,1g = 56% (Lit. 33%)
EI-MS (70eV, 60µP, QT: 170°C, PT: 75°C): m/e = 270 (15,8%)
$[\alpha]_D^{25}$ = 0,0 (0,130g in 10 ml CS_2, 1 dm)
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (25% in C_6D_6, 1): δP = 59,39 ppm
^{1}H-NMR (25% in C_6D_6, 1): δH(Me) = 1,67 ppm
δH(t-Bu) = 1,31 ppm

meso-1,2-Dimethyl-1,2-ditert.-butyldiphosphandisulfid 20b

Methode A
Eine Lösung von 1,02g (31,9 mM) Schwefel in 40 ml Toluol wird in einem Doppelwand-Tropftrichter mit Wasseranschluß auf ca. 70°C vorerhitzt und bei einer Badtemperatur von

von 90°C langsam zu einer Lösung von 1,53g (7,4 mM) rac-[Met-BuP]$_2$ 19a in 10 ml Toluol getropft (1h). Das Toluol wird im Vakuum abgezogen, in 50 ml Methanol aufgenommen und vom überschüssigen Schwefel abfiltriert. Lt. $^{31}P\{^1H\}$-NMR liegen die Meso- und Racem-Form von 20a,b im Verhältnis 1:3,8 zugunsten der Meso-Form vor. Die Bis-(thiophosphoryl)sulfane [Met-BuP(S)]$_2$S 26a,b sind als Nebenprodukte entstanden. Aus der methanolischen Lösung wird bei -10°C bis -50°C fraktioniert kristallisiert. 20b ist die aus Methanol schwerstlösliche Komponente.
Ausb. 0,20g = 10%
Smp. 141°C
EI-MS (70eV, 60µA, QT: 170°C, PT: 85°C): m/e = 270 (5,8%)
$^{31}P\{^1H\}$ (20% in Tol.-d_8, 1): δP = 54,00 ppm
$^{31}P\{^1H\}$-NMR (20% in Tol.-d_8, 1): δH(Me) = 1,684 ppm
δH(t-Bu) = 1,235 ppm

Anm. Es gelingt außerdem eine geringe Menge des racemischen Bis(thiophosphoryl)sulfans 26a (Smp. 144°C) zu isolieren , das ein sehr ähnliches Löslichkeitsverhalten wie 20b aufweist. Es ist das Hauptprodukt der 2. Kristallfraktion (aus Methanol) und kann durch Umkristallisation aus Methanol in Reinform gewonnen werden.

Methode B

160 ml einer 0,28 molaren Lösung von H_2S in Pyridin (45 mM) werden innerhalb von 3h bei RT zu einer Lösung von 12,1g 21 Met-BuPCl (87 mM) in 100 ml Pyridin getropft. Es fällt ein grobkristalliner Nd. von Pyridiniumhydrochlorid aus. Man versetzt mit 1,40g (44 mM) elementarem Schwefel und rührt 3h bei RT. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird in n-Pentan aufgenommen und filtriert. Das n-Pentan wird abgezogen und aus einer methanolischen Lösung fraktioniert (50 ml) kristallisiert.

Man gewinnt nacheinander folgende Fraktionen:
20b: 1,5g
20a,b: 0,9g (a/b = 67/33)
20a,b: 1,3g (a/b = 87/13)

Gesamtausb.: 3,7g = 31%
Ausb.(meso): 1,5g = 13%
Die so gewonnenen Diastereomeren erweisen sich in ihren physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften als identisch mit den im vorhergehenden Versuch beschriebenen Verbindungen 20a,b.

Das bei dieser Umsetzung als Zwischenstufe auftretende Methyltert.-butylthiophosphan Met-BuP(S)H 29 kann auch präparativ dargestellt werden, wenn man äquimolare Mengen an H_2S und Met-BuPCl 21 verwendet.

Methyltert.-butylthiophosphan 29

Zu 250 ml einer 0,28 molaren Lösung von H_2S in Pyridin werden 9,8g (71 mM) Met-BuPCl gelöst in 50 ml Pyridin zugetropft (RT, 1h).
Pyridiniumhydrochlorid fällt als grobkristalliner Niederschlag aus. Das Pyridin wird abgezogen, 50 ml Ligroin 30/50 zugegeben und filtriert. Nach Abdestillieren des Ligroins verbleibt ein glasklarer Sirup, der im Ölpumpenvakuum fraktioniert wird.
Sdp.: 62°C/0,2 Torr
Ausb.: 5,3g = 56%
EI-MS (70eV, 100µA, QT: 140°C, PT:RT): m/e = 136 (1,4%)
^{31}P-NMR (40% in $C_6D_5CD_3$, 1): δP = 39,19 ppm
$^1J_{PH}$ = 432,8 Hz
$^{31}P\{^1H\}$-NMR (40% in $C_6D_5CD_3$, 1): δP = 39,39 ppm
^{1}H-NMR (40% in $C_6D_5CD_3$, 1): δH = 6,230 ppm
$^1J_{PH}$ = 434,1 Hz
$\delta H(Me)$ = 1,458 ppm
$^2J_{PH}$ = 12,9 Hz
$\delta H(t\text{-}Bu)$ = 1,076 ppm
$^3J_{PH}$ = 17,8 Hz

P,P'-Dimethyl-P,P'-ditert.-butylbis(thiophosphoryl)sulfan 26a,b

Es wird nach einer modifizierten Lit.-vorschrift [55] gearbeitet.
721 mg (3,8 mM) entwässertes Met-BuP(S)SNa 30 werden mit 816 mg (3,8 mM) Met-BuP(S)Br 31 in Dioxan gelöst und 14d unter Rückfluß erhitzt.
Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels wird aus 20 ml Aceton umkristallisiert. Man erhält ein weißes Kristallisat.
Isomerenverh. im Reaktionsgemisch: a/b = 74/26
Isomerenverh. im Kristallisat: a/b = 86/14
Ausb.: 384 mg = 33%
Smp.(rac): 144°C
$C_{10}H_{24}P_2S_3$ (302,4): Ber.P 20,49 S 31,81
Gef.P 20,30 S 31,98
EI-MS (70eV, 60µA, QT: 150°C, PT: 85°C): m/e = 302 (32,5%)
$^{31}P\{^1H\}$-NMR (10% in Tol.-d_8, 1): δP = 91,03 ppm, meso
90,82 ppm, rac
^1H-NMR (10% in Tol.-d_8, 1): δH(Me) = 1,900 ppm, meso
δH(t-Bu) = 1,136 ppm, meso
δH(Me) = 2,217 ppm, rac
δH(t-Bu) = 1,049 ppm, rac

1,2-Diethyl-1,2-ditert.-butyldiphosphandisulfid (rac) 51a

4,2g (14 mM) racemisches $[Ett\text{-}BuP]_2$ werden in 10 ml CS_2 vorgelegt und bei -40°C mit 0,5g (16 mM) Schwefel in 10 ml CS_2 versetzt. Das RG wird 2h bei 30°C gerührt und von nicht umgesetztem Schwefel abfiltriert. Das CS_2 wird abgezogen, der Rückstand mit Methanol aufgenommen und fraktioniert kristallisiert.
Das Reaktionsgemisch enthält die beiden Diastereomeren 51a,b im Verhältnis a/b = 93/7.
Kristallfraktionen:
I (0°C) glasklare Nadeln 1,5g (51a)
II (-20°C) weiße Kristalle 0,9g (51a + Spuren b)
III (eingeengt, -20°C) weiße Kristalle 0,5g (a/b = 42/58)

Smp.: 104-105°C
Gesamtausb.: 2,9g = 57%
Ausb.(rac) : 2,4g = 47%
EI-MS (70eV, 60µA, QT: 180°C, PT: 50°C): m/e = 298 (5,6%)
$^{31}P\{^{1}H\}$ (10% in C_6D_6, 1): δP = 72,4 ppm, rac
65,3 ppm, meso
^{1}H-NMR (10% in C_6D_6, 1): δH(t-Bu) = 1,271 ppm, rac
N = 17,5 Hz
δH(t-Bu) = 1,252 ppm, meso
N = 16,8 Hz
(a/b = 42/58)

2.2 NMR-spektroskopisch beobachtete Umsetzungen

2.2.1 Umsetzungen von Diphosphanen $[RR'P]_2$ mit Diphosphandisulfiden $[RR'P(S)]_2$

rac-$[Met\text{-}BuP]_2$ 19a / rac-$[Met\text{-}BuP(S)]_2$ 20a

430 mg (2,1 mM) rac-$[Met\text{-}BuP]_2$ 19a werden mit 565 mg (2,1 mM) rac-$[Met\text{-}BuP(S)]_2$ 20a in 5 ml C_6D_6 ohne Kühlung gelöst, etwas TMS zugegeben. Die so erhaltene Lösung wird in je einem 5 bzw. 10 mm NMR-Röhrchen entgast und abgeschmolzen. Die Proben werden 14d auf 65°C erhitzt. Lt. $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum hat sich ein Gleichgewicht eingestellt, das durch weiteres Erhitzen nicht nennenswert beeinflußt wird (Zusammenstellung nächste Seite).

Verbindung		δP (ppm)	J_{PP} (Hz)	Mol%
$[Met\text{-}BuP]_2$	19a	-31,57		11,7
Met-BuP(S) Met-BuP	24a	54,55 -28,80	312,5	22,5
	24b	59,99 -28,73	294,2	41,7
$[Met\text{-}BuP]_2S$	28a	51,27		Spuren
	28b	51,13		Spuren
Met-BuP(S) S Met-BuP	25a	85,80 41,02	51,3	8,1
	25b	87,83 40,76	54,8	16,0
$[Met\text{-}BuP(S)]_2$	20a	59,99		Spuren
	20b	54,22		Spuren
$[Met\text{-}BuP(S)]_2S$	26a	90,87		Spuren
	26b	91,10		Spuren

Umsetzung von $[Met\text{-}BuP]_2$ 19a mit $[Met\text{-}BuP(S)]_2$ 20a

rac-$[RR'P]_2$ 4a / rac/meso-$[RR'P(S)]_2$ 5a,b (R = Et, i-Pr, R' = t-Bu)

2 mM rac-$[RR'P]_2$ 4a werden mit 2 mM rac/meso-$[RR'P(S)]_2$ 5a,b in 3,5 ml Perdeuterotoluol/TMS gelöst (10 mm NMR-Röhrchen), entgast und abgeschmolzen.
Bei den Disulfiden handelt es sich jeweils um 1:1 Mischungen der Diastereomeren a und b. Die Proben werden auf 80°C erhitzt und zeitabhängige $^{31}P\{^1H\}$-Messungen vorgenommen.
Die Gleichgewichtseinstellung dauert für R = Et 70d, für R = i-Pr 45d.

Verbindung		14d/RT			2d/80°C			4d/80°C			70d/80°C		
		δP (ppm)	J_{PP} (Hz)	Mol%	δP (ppm)	J_{PP} (Hz)	Mol%	δP (ppm)	J_{PP} (Hz)	Mol%	δP (ppm)	J_{PP} (Hz)	Mol%
[Ett-BuP]$_2$	51a	-7,46		16,8	-7,49		17,7	-7,49		18,2	-7,50		32.1
Ett-BuP(S) Ett-BuP	53a	-2,76 64,29	310,7	27,0	-2,71 64,20	323,7	18,5	-2,80 64,17	323,7	18,0		Spu.	
	53b	-1,07 71,35	301,9	8,1	-1,04 71,30	313,7	4,8	-1,09 71,23	307,4	3,3		Spu.	
[Ett-BuP]$_2$S	54[a,b]		-		64,49		10,9	64,46		9,7	64,48		5,8
			-		64,29		6,2	64,29		9,4	64,27		1,5
Ett-BuP(S) S Ett-BuP	55[a]	96,81 54,54	52,2	3,3	96,66 54,45	54,0	19,1	96,66 54,45	56,5	17,3	96,68 54,43	53,7	32,8
		96,66 54,36	52,2	3,1	96,51 54,27	52,7	14,1	96,51 54,24	52,7	16,9	96,58 54,23	53,7	27,9
[Ett-BuP(S)]$_2$	52a	71,11		19,3	71,09		1,6	71,06		0,9		-	
	52b	64,98		22,4	64,86		7,3	64,86		6,0		-	

a) keine diastereomerenspezifische Zuordnung, da zu geringe Unterschiede in den $^{31}P\{^1H\}$-Daten

b) Zuordnung durch Vergleich mit δP-Werten nach LUTSENKO et al. [54,108,109]

Umsetzung von [Ett-BuP]$_2$ 51a mit [Ett-BuP(S)]$_2$ 52a,b

Verbindung	1d/RT			5d/80 C			10d/80 C			45d/80 C		
	δP (ppm)	J_{PP} (Hz)	Mol%	δP (ppm)	J_{PP} (Hz)	Mol%	δP (ppm)	J_{PP} (Hz)	Mol%	δP (ppm)	J_{PP} (Hz)	Mol%
$[1\text{-Prt-BuP}]_2$ 56a	13,37		42,2	13,37		25,3	13,34		20,9	13,74		33,0
1-Prt-BuP(S) 58a	76,14	363,8	4,5	76,18	362,6	33,6	76,17	363,8	37,0	76,37	363,8	31,2
1-Prt-BuP	20,21			20,22			20,21			20,68		
58b		Spu.		76,45	344,2	10,9	76,46	344,2	12,2	76,64	344,2	7,6
				14,93			14,90			15,45		
$[1\text{-Prt-BuP}]_2S$ 59[a,b]	78,21		0,8	78,21		1,4	78,21		1,5	78,42		1,7
	78,07		0,2	78,07		1,0	78,08		1,1	78,28		0,8
1-Prt-BuP(S) 60[a]	105,38	56,2	1,0	105,40	56,8	3,7	105,41	57,4	7,5	105,49	58,6	9,1
1-Prt-BuP	65,81			65,81			65,80			65,99		
	105,29	57,4	0,6	105,21	56,8	3,1	105,22	56,8	7,5	105,29	57,4	7,0
	65,43			65,43			65,40			65,62		
$[1\text{-Prt-BuP(S)}]_2$ 57a	74,76		23,4	74,79		3,3		-			-	
57b	68,19		27,3	68,22		16,9	68,19		3,9	68,43		0,8
$[1\text{-Prt-BuP(S)}]_2S$ 61[a]		-			-		117,92		1,2	117,69		1,8
		-		117,81		0,3	117,82		1,0		-	
$[1\text{-Prt-BuP(S)}]_2S_n$ n > 1		-				0,6			5,9			7,0

a) keine diastereospezifische Zuordnung, da zu geringe Unterschiede in den $^{31}P\{^1H\}$-Daten

b) Zuordnung durch Vergleich mit ^{31}P-Werten nach LUTSENKO et al [54, 108, 109]

Umsetzung von $[1\text{-Prt-BuP}]_2$ 56a mit $[1\text{-Prt-BuP(S)}]_2$ 57a,b

2.2.2 Umsetzung von Chlormethyltert.-butyl-phosphan 21 mit Schwefelwasserstoff

Zu einer Lösung von 20,0g (0,15mol) Met-BuPCl 21 in 250 ml Pyridin werden langsam 600 ml einer 0,25 molaren Lösung von H_2S in Pyridin getropft (2h), dann während 1h bei RT gerührt. Es bildet sich ein Niederschlag von großen, weißen Nadeln des Pyridiniumhydrochlorids. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum eingeengt, mit n-Pentan aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Es weist folgende Signale im $^{31}P\{^1H\}$-Spektrum auf:

	δP(ppm)		J%[a]	Zuordnung
Haupt-produkte	55,3 -28,1	(316,3)[b]	39,0	Met-BuP(S)PMet-Bu 24a
	60,7 -28,3	(295,9)	50,6	24b
Neben-produkte	117,4		1,7	21
	65,9		0,8	?
	58,7		1,1	?
	39,4		3,9	Met-BuP(S)H 29
	-40,0		1,1	([Met-BuP]$_2$ 19b)
	-47,2		1,6	?

a) Prozentgehalt an Phosphor im Reaktionsgemisch (lt. Integral des $^{31}P\{^1H\}$-Spektrums)

b) Kopplungskonstanten J_{PP} (Hz)

Umsetzung von Met-BuPCl 21 mit H_2S ($^{31}P\{^1H\}$-Spektrum des Reaktionsgemischs in n-Pentan, D_2O extern, 1)

Der Rückstand, ein hellgelber Sirup, wird über eine 10 cm Füllkörperkolonne destilliert.
Vorlauf: 50-60°C / 0,2 Torr (2g)
1. Fr.: 85-103°C / Torr (8,4g)
2. Fr.: 108-115°C / Torr (1,8g)
Rückstand: ca. 10g
In der Kühlfalle findet man geringe Mengen des meso-Diphosphans 19b vor.
Die folgende Aufstellung gibt die Zusammensetzung (%-Gehalt P) vom Destillat und Destillationsrückstand lt. $^{31}P\{^{1}H\}$-Spektren (10% in Tol., l) wieder:

Verbindung	Vorlauf	1.Frakt.	2.Frakt.	Rückst.
Met-BuPCl 21	36,4%			
$[Met\text{-}BuP]_2$ 19a	58,4%	63,2%	59,1%	
Met-BuP(S) Met-BuP 24a,b		30,6%	34,6%	
Met-BuP(S) S Met-BuP 25a,b			6,3%	26,1%
$[Met\text{-}BuP(S)]_2$ 20a				6,7%
Met-BuP(S) H 29	5,1%	6,2%		
$[Met\text{-}BuP(S)]_2S$ 26a,b				13,1%
Sonstige				110,8ppm 13,1%
				91,0ppm 19,4%
				58,6ppm 4,8%

Umsetzung von Met-BuPCl 21 mit H_2S (Zusammensetzung von Destillat und Destillationsrückstand lt. $^{31}P\{^{1}H\}$-Spektren, 10% in Toluol, l)

2.2.3 Umsetzung von Chlormethyltert.-butylphosphan 21 mit dem Natriumsalz der Methyltert.-butyldithiophosphinsäure 30

6,5g (47mM) Met-BuPCl 21, gelöst in 20 ml Dioxan, werden langsam zu einer Lösung von 8,9g (47mM) getrocknetem Met-BuP(S)SNa 30 in 80 ml Dioxan getropft (1/2 h). Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei 50 °C gerührt.
Lt. $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum ist die Reaktion zu über 75% zugunsten von Met-BuP(S)SPMet-Bu 25 a,b verlaufen. Als Nebenprodukte treten auf: Met-BuP(S)H 29, $[Met\text{-}BuP(S)]_2$ 20, $[Met\text{-}BuP(S)]_2S$ 26.
Die Aufarbeitung des Reaktionsgemischs gestaltet sich schwierig, da schon nach Einengen in der Kälte im $^{31}P\{^{1}H\}$-Spektrum eine Vielzahl von Verbindungen zu beobachten sind, wobei der Anteil an gewünschtem Produkt stark vermindert ist (vgl. folgende Zusammenstellung).

δP (ppm)	I (%)	Zuordnung
86,4 (51,0) 41,1	21,5	Met-BuP(S)SPMet-Bu 25a
88,2 (54,6) 40,7	32,9	25b
96,6	5,7	?
91,4	4,3	$[Met\text{-}BuP(S)]_2S$ 26
60,2 (br.)	12,7	?
59,6	4,5	$[Met\text{-}BuP(S)]_2$ 20a
58,8	3,0	?
45,1	10,9	(Met-BuPSNa ?)
38,9	4,5	Met-BuP(S)H 29

Umsetzung von Met-BuPCl 21 mit Met-BuP(S)SNa 30 ($^{31}P\{^{1}H\}$-Spektrum des Reaktionsgemischs nach Einengen der Lösung; Dioxan, D_2O extern, 1)

2.2.4 Umsetzung von Chlormethyltert.-butylphosphan 21 mit Natrium zu 1,2-Dimethyl-1,2-ditert.-butyldiphosphan 19a,b

23,4g (0,17 mol) Met-BuPCl 21, gelöst in 100 ml Dioxan, werden zu einer siedenden Suspension von 3,9g (0,17 mol) Natrium in 700 ml Dioxan getropft (1 h). Das Reaktionsgemisch wird weitere 4 h unter Rückfluß gekocht.
Man erhält lt. $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum ein Gemisch der beiden diastereomeren Diphosphane 19 a,b im Verhältnis a/b = 78/22.
Eine destillative Abtrennung von geringen Mengen an Nebenprodukten (117,4; 59,7; 40,0 ppm) gelingt nicht.
Die Meso-Form 19 b wird durch $^{1}H\{^{31}P\}$-Doppelresonanz nachgewiesen.

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (30% in Dioxan, 1): δP = -30,67 ppm 19 a
δP = -40,32 ppm 19 b

^{1}H-NMR (30% in Dioxan, 1):
δH (t-Bu) = 1,099 ppm 19 a
δH (Me) = 0,892 ppm
δH (t-Bu) = 1,201 ppm 19 b
δH (Me) = 0,919 ppm

$^{1}H\{^{31}P\}$-NMR (30% in Dioxan, 1): ν_P = 36433215 Hz

2.2.5 Umsetzung von 1,2-Dimethyl-1,2-ditert.-butyldiphosphan 19 a mit elementarem Schwefel

5,0g (24 mM) $[Met\text{-}BuP]_2$ 19 a, gelöst in 50 ml Toluol, werden bei -20°C mit einer Suspension von 0,8g (24 mM) Schwefel in 20 ml Toluol versetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es bleibt ein klarer, hellgelber Sirup zurück, der lt. $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum (in Toluol, D_2O extern, 1) folgende Zusammensetzung hat:

Met-BuP(S)PMet-Bu 24 a: 59,5%
$[Met\text{-}BuP]_2$ 19 a: 19,0%
$[Met\text{-}BuP(S)]_2$ 20 a: 13,6%

Die Probe wird auf 60°C erhitzt, um eine Komproportionierung von 19 a und 20 a zu erreichen.
In der Hitze findet jedoch eine Bildung von Met-BuP(S)SMet-B 25 a,b statt, so daß das gewünschte Monosulfid 25 a,b auf diesem Wege nicht präparativ zugänglich ist.

3. Darstellung menthylsubstituierter Organophosphorverbindungen

Die vollständigen IR-Daten aller hier besprochenen Menthylphosphorverbindungen liegen dem Betreuer der Arbeit vor. Auf eine Auflistung der Frequenzen wird an dieser Stelle verzichtet.
Folgende Verbindungen wurden analog zu schon bekannten Vorschriften dargestellt:

(-)-MenCl 33 a [15]
(-)-MenPCl$_2$ 35 [110]
(-)-Men$_2$PCl 62 [17]

Das als Ausgangsprodukt benötigte (-)- und (+)- Menthol wurde dankenswerterweise von der Fa. Haarmann & Reimer, Holzminden zur Verfügung gestellt.

(-)-Menthylchlorid 33 a:

Sdp.: 90°C/10 Torr (Lit.: 101°C/20 Torr [15])
Ausb.: 86,2% (Lit.: 93,6% [15])
n_D^{20}: 1,4636 (Lit.: 1,4637 [15])
$[\alpha]_D^{20}$: -45,1 (0,0215g/20ml, CCl_4) (Lit.: -45,0 [15])
^{1}H-NMR (30% in C_6D_6, 4): δH = 0,709-3,569 ppm

(+)-Menthylchlorid 33 b:

33 b erhält man nach der gleichen Vorschrift wie 33 a [15], wenn (+)-Menthol 32 b als Ausgangsprodukt eingesetzt wird.
Sdp.: 90-91°C/13-14 Torr
Ausb.: 89,1%
$[\alpha]_D^{20}$: +38,0 (0,0629g/20ml, CCl_4)

Dichlor(-)-menthylphosphan 35

Sdp.: 95-98°C/0,3 Torr (Lit.: 92°C/1,2 Torr [110])
Ausb.: 66,6% (Lit.: 77,8% [110])
^{31}P-NMR (10% in C_6D_6, 4): δP = 210,45 ppm, J_{PH} = 25,5 Hz
$^{31}P\{^1H\}$-NMR (unverd., D_2O extern, 1): δP = 209,2 ppm
^1H-NMR (10% in C_6D_6, 4): δH = 0,798-2,259 ppm

Chlordi(-)-menthylphosphan 62

Sdp.: 155-160°C/0,2 Torr (Lit.: 100-130°C/0,2-0,4 Torr [17])
Ausb.: 15,1% (Lit.: 25-35% [17])
Smp.: 83-85°C (nach Umkristallisation aus n-Pentan)
(Lit.: 94°C, Erweichung ab 55°C [17])
EI-MS (70 eV, 60 µA, QT: 195°C, PT: 35°C): m/e = 344 (22%)
$^{31}P\{^1H\}$-NMR (5% in PCl_3[+], D_2O extern, 1): δP = 121,3 ppm

[+]Das Produkt erweist sich als relativ unbeständig in den gängigen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Chloroform, Ligroin.

3.1 Menthylsubstituierte Chlorphosphane RR'PCl

Die Grignardverbindungen i-PrMgCl und t-BuMgCl werden wie in einer früheren Arbeit beschrieben dargestellt [9]. Die Darstellung von (-)-MenMgCl 34 a nach KRAUSE und KINTING [17] wird geringfügig modifiziert.

(-)-Menthylmagnesiumchlorid 34 a

1,5 mol Magnesiumspäne werden in 100 ml THF suspendiert und mit einem Jodkristall und 0,5 ml Methyljodid versetzt. Bei einer Temperatur von 60°C tropft man innerhalb von 2 h 1,4 mol (-)-MenCl 33 a in 600 ml THF hinzu. Nach zweistündigem Erhitzen unter Rückfluß wird vom überschüssigen Magnesium abdekantiert. Die acidimetrische Gehaltsbestimmung ergibt Ausbeuten von 84-89%.

(+)-Menthylmagnesiumchlorid 34 b

Auf analoge Art wird aus (+)-MenCl 33 b in einer Ausbeute von 88% (+)-MenMgCl 34 b gewonnen.

Die menthylsubstituierten Chlorphosphane werden in Anlehnung an eine Vorschrift von VOSKUIL und ARENS [28] dargestellt.

Chlor(-)-menthylmethylphosphan 63

Es werden 115,7g (0,99 mol) Dichlormethylphosphan $MePCl_2$ in 600 ml Ether vorgelegt. Zu dieser Lösung tropft man innerhalb von 3 h 900 ml einer 1,1 molaren Grignardlösung von 34 a in THF (Temperaturintervall: -50 bis -30°C). Nach beendeter Zugabe wird auf Raumtemperatur erwärmt und anschliessend eine 1/2 h unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 50 ml Pyridin wird das ausgefallene $MgCl_2$ über ein Schlenkrohr abgetrennt und fünfmal mit je 100 ml Ether gewaschen. Das Lösungsmittel wird über eine 30 cm Vigreux-kolonne abdestilliert. Die Fraktionierung des Produkts erfolgt im Ölpumpenvakuum über eine Zinckeapparatur.

Sdp.: 78-80°C/0,2-0,3 Torr

Ausb.: 122,5g (56%)

$C_{11}H_{22}ClP$ (220,7)	Ber.	P	14,03	Cl	16,06
	Gef.	P	13,90	Cl	15,98

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT = 195°C, PT = 100°C): m/e = 220

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (unverd., D_2O extern, 1): δP = 108,9 ppm+

^1H-NMR (15% in C_6D_6, 1): δH = 0,781-2,431 ppm

+Es treten auch noch einige sehr intensitätsschwache Signale im Bereich von 115 bis 109 ppm auf, die möglicherweise auf einen geringen Jodgehalt sowie diastereomere Verunreinigungen im Menthylchlorid zurückzuführen sind [110].

Chlorethyl(-)-menthylphosphan 64

131,0 g (1,0 mol) Dichlorethylphosphan $EtPCl_2$ werden in 600 ml Ether vorgelegt und auf -40°C abgekühlt. Man gibt 680 ml einer 1,5 molaren Grignardlösung von 34 a in THF innerhalb von 3 h zu, wobei die Innentemperatur -20°C nicht übersteigt.
Nach beendeter Zugabe läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und kocht 1 h unter Rückfluß. Anschliessend werden nach Erkalten 50 ml Pyridin zugesetzt. Der ausgefallene Niederschlag wird über ein Schlenkrohr abfiltriert und viermal mit je 100 ml Ether gewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels über eine 30 cm Vigreuxkolonne fraktioniert man über eine Zinckeapparatur im Ölpumpenvakuum.
Sdp.: 95°C/0,2 Torr
Ausb.: 149,3 g (64%)

$C_{12}H_{24}ClP$ (234,8) Ber. P 13,19 Cl 15,10
Gef. P 12,87 Cl 14,88

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (unverd., D_2O extern, 1): δP = 122,5 ppm (I: 29%)
δP = 119,9 ppm (II: 71%)
(+ intensitätsschwache Signale im Bereich von 135-125 ppm, vgl. 63)

^1H-NMR (5% in C_6D_5-CD_3, 7): δH = 0,786-2,550 ppm

Chlorisopropyl(-)-menthylphosphan 65

Zu 41,4 g (0,17 mol) (-)-$MenPCl_2$ 35 in 500 ml Ether werden langsam bei -20 bis -30°C 53 ml einer 3,2 molaren Lösung von Isopropylmagnesiumchlorid in Ether zugetropft (1 h). Es wird 1 h bei -30°C und nach Entfernen des Kältebades noch 1 h bei Raumtemperatur weitergerührt.
Der Niederschlag wird über ein Schlenkrohr abfiltriert und dreimal mit 50 ml Ether gewaschen. Das Lösungsmittel wird über eine 30 cm Vigreuxkolonne abdestilliert und das Produkt über eine 10 cm Füllkörperkolonne (Raschigringe) fraktioniert.

Sdp.: 112°C/0,4 Torr
Ausb.: 19,0 g (45%)
$C_{13}H_{26}ClP$ (248,8) Ber. P 12,45 Cl 14,25
Gef. P 12,33 Cl 14,14
$^{31}P\{^1H\}$-NMR a) 20% in Toluol, 1: δP = 122,9 ppm
b) unverd., D_2O extern, 1: δP = 124,5 ppm
c) 5% in THF, 1: δP = 124,7 ppm (I: 30%)
δP = 121,4 ppm (II: 70%)
^1H-NMR (5% in C_6D_6, 2): δH = 0,792-2,633 ppm

Chlortert.-butyl(-)-menthylphosphan 66

Zu einer Lösung von 181,5 g (o,75 mol) (-)-$MenPCl_2$ 35 in 400 ml Ether wird bei einer Anfangstemperatur von -38°C 340 ml einer 2,2 molaren Grignardlösung von tert.-Butylmagnesiumchlorid in Ether langsam während 3 h zugetropft (Temperatur bei Ende der Zugabe: -10°C).
Man rührt 2 h bei Raumtemperatur und erhitzt 1 h unter Rückfluß. Nach Zugabe von 40 ml Pyridin wird über ein Schlenkrohr filtriert und viermal mit je 100 ml Ether gewaschen. Das Lösungsmittel wird über eine 30 cm Vigreux-kolonne abdestilliert und im Ölpumpenvakuum über eine Zinckeapparatur fraktioniert.
Sdp.: 118°C/0,9 Torr
Ausb.: 151,0 g (77%)
$C_{14}H_{28}ClP$ (262,8) Ber. P 11,79 Cl 13,49
Gef. P 11,59 Cl 13,42
EI-MS (70 eV, 60 µA, QT = 195°C, PT = 125°C): m/e = 262 (6,9%
$^{31}P\{^1H\}$-NMR a) 40% in Toluol, 1: δP = 133,0 ppm
b) unverd., D_2O extern, 1: δP = 132,2 ppm
^1H-NMR (5% in $C_6D_5CD_3$, 4): δH = 0,711-2,686 ppm

Chlor(+)-menthyl(-)-menthylphosphan 67

Man legt 137,8 g (1,0 mol) PCl_3 in 600 ml Ether vor und kühlt auf -40°C. Es werden 910 ml einer 1,1 molaren Lösung von 34 a in THF so zugetropft, daß die Innentemperatur -20°C nicht übersteigt (2 h). Nach beendeter Zugabe tropft man 680 ml einer 1,5 molaren Lösung von 34 b in THF bei Raumtemperatur zu. Nach Zugabe von 50 ml Pyridin filtriert man über ein Schlenkrohr vom Niederschlag ab und wäscht viermal mit je 100 ml Ether. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels über eine 30 cm Vigreuxkolonne fraktioniert man im Ölpumpenvakuum über eine Zinckeapparatur. Man erhält ein hochviskoses Öl, das im Laufe von wenigen Tagen im Kühlschrank zu farblosen Kristallen erstarrt. Umkristallisation aus n-Pentan führt zu großen, glasklaren Prismen.
Sdp.: 150-160°C/0,1-0,2 Torr
Smp.: 37°C
Ausb.: 149,3 g (43%)

$C_{20}H_{38}ClP$ (345,0)	Ber.	P	8,98	Cl	10,28
	Gef.	P	8,82	Cl	10,07

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT = 210°C, PT = 50°C): m/e = 344 (10,7%)
$^{31}P\{^1H\}$-NMR (5% in PCl_3, D_2O extern, 1): δP = 127,5 ppm
^1H-NMR (5% in $PCl_3/CDCl_3$, 7): δH = 0,744-2,269 ppm

Chlor(-)-menthylphenylphosphan 46

Es werden 197,8 g (1,11 mol) Dichlorphenylphosphan $PhPCl_2$ in 600 ml Ether vorgelegt und auf -40°C abgekühlt. Man tropft nun 940 ml einer 1,2 molaren Lösung von 34 a in THF zu, wobei die Innentemperatur +10°C nicht übersteigt. Es fällt farbloses $MgCl_2 \times 2$ THF aus. Das Reaktionsgemisch wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, nach dem Erkalten mit 50 ml Pyridin versetzt und über ein Schlenkrohr filtriert.
Das Ether/THF-Gemisch wird über eine 30 cm Vigreuxkolonne abdestilliert und im Ölpumpenvakuum über eine Zinckeapparatur fraktioniert. Das Produkt erstarrt in der Destillationsvorlage zu farblosen Kristallen.

Sdp.: 135° C/0,5 Torr
Smp.: 53-55 °C
Ausb.: 223,9 g (71%)

$C_{16}H_{24}ClP$ (282,8)	Ber.	P	10,95	Cl	12,54
	Gef.	P	10,61	Cl	12,59
					12,10

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT = 195° C, PT = 50° C): m/e = 282 (6,1%)
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR a) 5% in Toluol, 1: δP = 104,1 ppm (I: 79%)
δP = 99,4 ppm (II: 21%)
b) 5% in $CHCl_3$, 1: δP = 103,8 ppm
^{1}H-NMR (5% in $C_6D_5CD_3$, 4): ^{1}H = 0,679-2,767 ppm
6,980-7,525 ppm

3.2 Menthylsubstituierte Thiophosphorylchloride RR'P(S)Cl

(-)-Menthylthiophosphoryldichlorid 50

Zu 5,5 g (23 mM) (-)-MenPCl$_2$ 35 werden 0,9 g (28 mM) elementarer Schwefel, gelöst in 5 ml CS_2, gegeben und das CS_2 unter starkem Rühren im Vakuum abgezogen. Nach Zugabe einer Spatelspitze $AlCl_3$ wird langsam erhitzt. Bei 140°C Badtemperatur setzt die Reaktion ein, wobei sich das Reaktionsgemisch dunkelrot färbt. Nach Erkalten versetzt man mit 50 ml n-Pentan und filtriert über Aktivkohle. Das n-Pentan wird abdestilliert und das Produkt im Ölpumpenvakuum über eine Zinckeapparatur fraktioniert.
Sdp.: 138-141°C/0,3-0,4 Torr)
Ausb.: 2,3 g (37%)

$C_{10}H_{19}Cl_2PS$ (273,2)	Ber.	P	11,34	S	11,74
	Gef.	P	11,25	S	11,7+
					11,7+

EI-MS (70 eV, 100 µA, QT = 200°C, PT = 50°C): m/e = 272 (17,0%)
^{31}P-NMR (10% in Ligroin, 1): δP = 99,0 ppm
J_{PH} = 22,2 Hz
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (22,5% in C_6D_6, 1): δP = 101,6 ppm
^{1}H-NMR (17% in C_6D_6,2): δH = 0,557-2,663 ppm

(-)-Menthylmethyl thiophosphorylchlorid 68

9,8g (44 mM) Me(-)-MenPCl 63 werden in einem 100 ml Zweihalskolben vorgelegt und eine Lösung von 2,0g (62 mM) Schwefel in 15 ml CS_2 zugesetzt. Das CS_2 wird im Vakuum unter heftigem Rühren abgezogen. Man erhitzt das Gemisch langsam auf 180°C (Bad) und beläßt es für 1h bei dieser Temperatur. Nach Abkühlen werden 40 ml Ligroin 30/50 zugesetzt. Man filtriert vom überschüssigen Schwefel ab. Das Diastereomerenverhältnis beträgt lt. $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum: I/II = 42/58. Das Produkt wird bei -100°C ausgefroren und über eine Fritte abgesaugt (7,1).

Durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus n-Pentan ist das Reinisomere II erhältlich (1,7g). Arbeitet man das Reaktionsgemisch destillativ auf, so erhält man einen glasklaren Sirup (I/II = 42/58) lt. $^{31}P\{^1H\}$-NMR) in 47%iger Ausbeute.

Sdp. (I/II): 122-125°C/ 0,2 Torr

Smp. (II): 53°C

Ausb.: 7,1g (63%)

$C_{11}H_{22}ClPS$ (252,8) Ber. S 12,68 Cl 14,02

Gef. S 12,8+ Cl 13,6+

EI-MS (70eV, 60µA, QT = 180°C, PT = 25°C): m/e = 252 (12,6%)

$[\alpha]_D^{20}$ (II): -42,2 (0,230g/100 ml n-Pentan, 1 cm)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR a) 5% in Ligroin, 1: δP = 101,8 ppm (I:42%)
δP = 97,5 ppm (II:58%)

b) 5% in Toluol, 1: δP = 103,9 ppm (I:8%)
δP = 99,2 ppm (II:92%)

c) 5% in C_6D_6, 1: δP = 99,4 ppm (II)

^1H-NMR (5% in C_6D_6, 6): δH = 0,654-3,033 ppm (II)

Ethyl(-)-menthylthiophosphorylchlorid 69

In einem 100 ml Zweihalskolben werden 12,2g (52 mM) Et(-)-MenPCl 64 in 40 ml Ligroin 100/140 vorgelegt. Man gibt die äquimolare Schwefelmenge hinzu (1,6g) und versetzt mit einer Spatelspitze $AlCl_3$. Nach 4h Kochen unter Rückfluß wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es bleibt ein hellgelber Sirup zurück, der nach einer Kugelrohrdestillation glasklar ist. Das Isomerenverhältnis im Reaktionsgemisch beträgt lt. $^{31}P\{^1H\}$-Spektrum: I/II = 72/28, nach der Destillation beträgt es 60/40.

Sdp. 100-120°/0,2 Torr (Kugelrohr)

Ausb.: 9,3g (67%)

$C_{12}H_{24}ClPS$ (266,8) Ber. S 12,02 Cl 13,29

Gef. S 12,4 Cl 13,0

12,5 12,7

EI-MS (70eV, 60µA, QT: 195°C, PT: 55°C): m/e = 266 (9,7%)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (15% in C_6D_6, 1): δP = 116,2 ppm (I:60%)

111,6 ppm (II:40%)

^1H-NMR (5% in C_6D_6, 8): δH = 0,684-2,866 ppm

Isopropyl(-)-menthylthiophosphorylchlorid 70

8,7g (35 mM) i-Pr(-)-MenPCl 65 werden mit 1,1g (38 mM) elementarem Schwefel versetzt. Das Reaktionsgemisch wird unter heftigem Rühren langsam auf 140°C hochgeheizt und für 3h dieser Temperatur belassen.

Nach Abkühlen versetzt man mit 40 ml Ligroin 30/50 und filtriert nicht umgesetzten Schwefel ab.

Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Produkt über eine Zinckeapparatur als farbloses öl fraktioniert.

Das Isomerenverhältnis im Reaktionsgemisch beträgt lt. $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum: I/II = 58/42; nach der Destillation beträgt es: I/II = 63/37.

Sdp.: 107°C/0,4 Torr
Ausb.: 19,0g (45%)

$C_{13}H_{26}ClPS$ (280,8)	Ber.	P	11,03	S	11,42
	Gef.	P	11,0	S	11,4
			(10,8)		(11,2)

EI-MS (70eV, 60µA, QT: 195°C, PT: 100°C): m/e = 280 (100%)
$^{31}P\{^1H\}$-NMR (10% in Tol., 1): δP = 124,4 ppm (I:63%)
120,6 ppm (II:37%)
^1H-NMR (5% in C_6D_6, 6): δH = 0,726-2,852 ppm

Tert.-butyl(-)-menthylthiophosphorylchlorid 71

10,0g (38 mM) t-Bu(-)-MenPCl 66 werden mit 1,3g (41 mM) Schwefel, gelöst in 20 ml CS_2, versetzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und das Gemisch unter starkem Rühren langsam erhitzt, bis bei 150°C (Badtemperatur) die Reaktion plötzlich einsetzt. Man rührt 1h bei 150°C nach, nimmt nach dem Abkühlen mit 40 ml Ligroin 30/50 auf und filtriert von geringen Mengen an überschüssigem Schwefel ab. Das Ligroin wird abgezogen und das Produkt im Ölpumpenvakuum über eine Zinckeapparatur destilliert. Das Destillat erstarrt in der Vorlage zu klaren Kristallen (5,3g).
Das Isomerenverhältnis beträgt im Reaktionsgemisch lt. $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum I/II = 68/32; nach der Destillation findet man I/II = 27/73.
Durch fraktionierte Kristallisation aus Isopropanol erhält man eine Kristallfraktion der Zusammensetzung I/II = 10/90, aus der man die Hauptkomponente durch weiteres Umkristallisieren aus Isopropanol gewinnen kann (2,1g).
Sdp. (I/II): 161-162°C/1,3 Torr
Smp. (II): 61°C
Ausb.: 5,3g (47%)

$C_{14}H_{28}ClPS$ (294,9)	Ber.	S	10,87	Cl	12,02
	Gef.	S	$11,4^+$	Cl	$11,8^+$
			$11,2^+$		$11,6^+$

EI-MS (70eV, 100µA, QT = 170°C, PT = 25°C): m/e = 294 (16,3%
$[\alpha]_D^{20}$ (II) = -39,6 (0,177g/100 ml n-Pentan, 1 cm)
$^{31}P\{^1H\}$-NMR: a) 20% in Toluol, 1: δP = 134,8 ppm (I:27%)
δP = 130,7 ppm (II:63%)
b) 5% in Toluol, 1: δP = 134,9 ppm (I:10%)
δP = 130,7 ppm (II:90%)
c) 5% in n-Pentan, 1: δP = 128,1 ppm (II)
^1H-NMR (10% in C_6D_6, 4): δH = 0,719-2,960 ppm

Di(-)-menthylthiophosphorylchlorid 10

7,5g (22 mM) (-)-Men_2PCl 62 werden in 50 ml Ligroin 100/140 vorgelegt. Man gibt 0,9g (28 mM) Schwefel und eine Spatelspitze $AlCl_3$ hinzu, erhitzt langsam auf 120°C Badtemperatur und kocht 3h unter Rückfluß. Nach Erkalten wird von überschüssigem Schwefel und $AlCl_3$ abfiltriert. Aus der fast farblosen Ligroinlösung wird im Tiefkühlschrank kristallisiert (farblose Rhomben).
Smp.: 138-140°C
Ausb.: 5,6g (74%)

$C_{20}H_{38}ClPS$ (377,0)	Ber.	P	8,22	Cl	9,40
	Gef.	P	7,89	Cl	9,19

EI-MS (70eV, 60µA, QT: 195°C, PT: 95°C): m/e = 376 (8,4%)
$[\alpha]_D^{20}$: -106,4 (o,141g/100 ml n-Pentan, 1 cm)
$^{31}P\{^1H\}$-NMR (8% in C_6D_6, 1): δP = 111,6 ppm
^1H-NMR (~10% in C_6D_6, 6): δH = 0,7357-3,5112 ppm

(+)-Menthyl(-)-menthylthiophosphorylchlorid 11

In einem 100 ml Zweihalskolben werden 16,2g (47 mM) (+)-Men(-)-MenPCl 67 in 40 ml Ligroin 100/140 vorgelegt. Man gibt die äquimolare Schwefelmenge (1,5g) hinzu und versetzt mit einer Spatelspitze $AlCl_3$. Nach 3h Kochen unter Rückfluß bei 120-130°C ist die Reaktion lt. $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum noch nicht quantitativ, Es wird 1,0g Schwefel

hinzugegeben und weiterhin 3h erhitzt. Dann wird vom überschüssigen Schwefel abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, mit n-Pentan aufgenommen und kristallisiert (farblose Rhomben). Das Isomerenverhältnis beträgt im Reaktionsgemisch lt. $^{31}P\{^1H\}$-Spektrum:54/46, nach Kristallisation aus n-Pentan:64/36. Durch weiteres fraktioniertes Kristallisieren (n-Pentan) gelingt eine Anreicherung des Isomeren I auf 71%.

Smp.: 95-96°C (I/II = 71/29)

Ausb.: 12,1 g (68%)

$C_{20}H_{38}ClPS$ (377,0) Ber. P 8,22 S 8,51

Gef. P 7,92$^+$ S 8,76$^+$

8,56$^+$

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT = 180°C, PT = 100°C): m/e = 376 (6,9%)

$[\alpha]_D^{20}$: 0,0 (0,226 g/100 ml n-Pentan, 1 cm)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR a) 40% in C_6D_6, 1: δP = 121,9 ppm (I: 71%)

δP = 118,8 ppm (II: 29%)

b) 5% in Toluol, D_2O extern, 1: δP = 121,0 ppm (I: 64%)

δP = 117,8 ppm (II: 36%)

^1H-NMR (5,8% in $C_6D_5CD_3$, 4): δH = 0,760-2,808 ppm

(-)-Menthylphenylthiophosphorylchlorid 72

In einem 100 ml Zweihalskolben werden 15,0 g (53 mM) Ph(-)-MenPCl 46 in 40 ml Ligroin 100/140 vorgelegt. Man gibt eine äquimolare Menge (1,7 g) elementaren Schwefel hinzu und versetzt mit einer Spatelspitze $AlCl_3$. Das Reaktionsgemisch wird 2h unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. Das Isomerenverhältnis beträgt lt. $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum: I/II = 76/24. Aus n-Pentan kristallisiert zunächst die Form I ($S_{(P)}$) als Reinisomeres aus (5,0 g); als 2. Fraktion erhält man 6,9 g des 67/33-Gemischs.

Aus der 2. Fraktion gelingt durch Kristallisation aus Isopropanol eine Anreicherung des Isomeren II (I/II = 34/66, 1,2 g).

Smp. (I): 133°C

Ausb.: 11,9 g (71%)

$C_{16}H_{24}ClPS$ (314,9) Ber. P 9,84 S 10,18

Gef. P 9,6+ S 9,91

9,5+ 9,55

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT = 180°C, PT = 100°C): m/e = 314 (16,9

UV (I) ($9,1 \times 10^{-5}$ m, n-Pentan): $\nu|cm^{-1}|(\varepsilon|l\ mol^{-1}\ cm^{-1}|)$ = 32200 (2616)

Spez. Drehung: I (0,285 g/100 ml n-Pentan, 20°C)

I/II = 50/50 (0,240 g/100 ml n-Pentan, 20°C)

λ (nm)	$[\alpha]^{20}$	
	I	I/II
589	-3,5	-267,2
546,1	-10,5	-279,7
435,8	-80,8	-346,5
404,7	-109,0	-375,8
365,5	-133,6	-421,7
334,1	-70,3	-450,9
313,2	+232,0	-371,6
302,2	+421,8	-350,7

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (17% in C_6D_6, 1): δP = 101,7 ppm (I: 34%)

δP = 97,7 ppm (II: 66%)

(15% in C_6D_6, 1): δP = 101,4 ppm

^{1}H-NMR (17% in C_6D_6,10): δH = 0,075-3,144 ppm (I/II)

6,998-7,933 ppm

(15% in C_6D_6, 8): δH = 0,080-2,493 ppm (I)

6,980-7,941 ppm

3.3 Menthylsubstituierte Diphosphanverbindungen

R(-)-MenP(X)$_2$Z (X = :, S; Z = -, S)

Das als Ausgangsprodukt verwendete Dialkylphosphan Me(-)-MenPH 73 wird durch Modifizierung einer Literaturvorschrift [111] gewonnen.

(-)-Menthylmethylphosphan 73

29,8 g (0,16 mol) Me(-)-MenPCl 63 in 50 ml Ether werden zu einer Suspension von 1,5 g (0,04 mol) $LiAlH_4$ in 50 ml Ether langsam unter Eiskühlung zugetropft.
Anschliessend wird 1h unter Rückfluß erhitzt und nach Erkalten vorsichtig mit 3 ml H_2O hydrolisiert. Das Isomerenverhältnis im Reaktionsgemisch beträgt lt. $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum: I/II = 38/62
Nach Filtration und Trocknen des Filtrats über $CaCl_2$ wird dekantiert und das Lösungsmittel abdestilliert. Es bleibt eine wasserklare, ölige Flüssigkeit zurück, die in einer Zinckeapparatur fraktioniert wird (Vorlauf: 45 °C/0,3 Torr). Das Isomerenverhältnis beträgt nach der Destillation 55/45.
Sdp.: 59 °C/0,2 Torr
Ausb.: 14,3 g (57%)

$C_{11}H_{23}P$ (186,3) Ber. P 16,63
Gef. P 16,49

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT = 195 °C, PT = 25 °C): m/e = 186 (26,8%)
$^{31}P\{^1H\}$-NMR (10% in C_6H_6, D_2O extern, 1): δP = -71,5 ppm (I: 55%)
δP = -77,3 ppm (II: 45%)

1,2-Di(-)-menthyl-1,2-dimethyldiphosphan 40

6,8 g (31 mM) Me(-)-MenPCl 63 werden in 100 ml Pyridin vorgelegt und eine Lösung von 5,8 g (31 mM) Me(-)-MenPH 73 in 50 ml Ligroin 100/140 zugetropft. Es fällt augenblicklich ein dicker, weißer Niederschlag aus. Eine Wärmetönung ist nicht feststellbar. Nach Filtration wird das Lösungsmittel

im Vakuum abgezogen. Es bleibt ein glasklarer Sirup zurück, der lt. $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum alle drei Diastereomeren des Diphosphans 40 enthält. Das Produkt zersetzt sich während der Vakuumdestillation ein wenig (Verunreinigung < 1%).

Sdp.: 177-180°C/0,2 Torr

Ausb.: 8,3 g (72%)

$C_{22}H_{44}P_2$ (370,5) Ber. P 16,72

Gef. P 16,67

16,27

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT = 195°C, PT = 45°C): m/e = 370

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (50% in C_6D_6, 2): δP = -49,62 ppm (47%)

δP = -55,36 ppm (34%)

δP = -46,69 ppm (19%)

-54,35 ppm

J_{PP} = 163,5 Hz

1,2-Di(-)-menthyl-1,2-dimethyldiphosphandisulfid 44

46,1 g (0,21 mol) Me(-)-MenPCl 63 in 100 ml Pyridin werden bei Raumtemperatur langsam (innerhalb von 3h) zu 375 ml einer 0,28 molaren Lösung von H_2S in Pyridin gegeben. Es fällt ein weißer Niederschlag von Pyridiniumhydrochlorid aus. Man gibt 3,4 g (0,11 mol) elementaren Schwefel hinzu und rührt 5h lang bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch enthält lt. $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum zwei Diastereomere von 44 in folgendem Mengenverhältnis:

$S_{(P)}$-$S_{(P)}$: 37%

$R_{(P)}$-$S_{(P)}$: 63%

Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird mit Ligroin 30/50 aufgenommen und erneut filtriert. Das Ligroin wird abdestilliert und das Rohprodukt aus Isopropanol umkristallisiert. Man erhält 14,1 g der reinen $R_{(P)}$-$S_{(P)}$- Form von 44. Die Mutterlauge enthält die beiden Diastereomeren im Verhältnis 55/45 zugunsten der $S_{(P)}$-$S_{(P)}$-Form.

Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein

gelber Sirup. 6,3 g des Sirups werden säulenchromatographisch aufgearbeitet (Säule: Kieselgel, 40x2 cm; RT). Als Laufmittel dient ein Ether/Methanol (3/1)-Gemisch. Man gewinnt als letzte Fraktion 1,4 g der $S_{(P)}$-$S_{(P)}$-Form von 40 als hellgrüne wachsartige Masse von campherähnlichem Geruch. Die Substanz kann aus folgenden Lösungsmitteln nicht kristallisiert werden:
Methanol, Äthanol, Isopropanol, Aceton, n-Pentan, Ligroin, Benzol, Toluol, Ether, THF, CCl_4.
Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen werden Kristallgemische der $R_{(P)}$-$S_{(P)}$- und $S_{(P)}$-$S_{(P)}$-Diastereomeren verwendet, die aus Isopropanollösungen erhältlich sind.
Smp. ($R_{(P)}$-$S_{(P)}$): 137°C
Ausb. ($R_{(P)}$-$S_{(P)}$): 14,1 g (31%)+
$C_{22}H_{44}P_2S_2$ (434,7) Ber. P 14,25 S 14,75
Gef. P 13,90+ S 14,5+
14,3+
EI-MS (70 eV, 60 µA, QT = 200°C, PT = 110°C): m/e = 434 (16,9%)
$[\alpha]_D^{20}$: -129,1 (0,0853 g/100 ml n-Pentan, 1 cm)
$^{31}P\{^1H\}$-NMR (2% in Toluol, 1): δP = 48,9 ppm ($R_{(P)}$-$S_{(P)}$)
43,3 ppm
J_{PP} = 55,5 Hz
(19% in C_6D_6, 10): δP = 50,67 ppm ($S_{(P)}$-$S_{(P)}$: 12%)
δP = 48,93 ppm ($R_{(P)}$-$S_{(P)}$: 88%)
43,44 ppm
J_{PP} = 54,9 Hz
^1H-NMR (6,2% in C_6D_6, 10): δH = 0,663-3,155 ppm
Kristallzucht: kleine, glasklare Nadeln aus Äthanol/Toluol (3:1)-Gemisch ($R_{(P)}$-$S_{(P)}$-Form)

+Einige kleinere Ansätze (0,02-0,06 mol) ergeben Ausbeuten zwischen 40 und 55%.

1,2-Diethyl-1,2-di(-)-menthyldiphosphandisulfid 45

100 ml einer 0,2l molaren Lösung von H_2S in Pyridin werden langsam zu 8,9 g (38 mM) Et(-)-MenPCl 64 in 50 ml Pyridin getropft. Die Reaktion verläuft schwach exotherm.

Es bildet sich nach wenigen Minuten ein weißer Niederschlag von Pyridiniumhydrochlorid. Es werden 0,4 g Schwefel zugesetzt und während 8h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum zur Trockne eingeengt, mit n-Pentan aufgenommen, über ein Schlenkrohr filtriert, eingeengt und fraktioniert kristallisiert. Man erhält folgende Kristallfraktionen:

I 0.6 g weiß, feinkristallin ($R_{(P)}$-$S_{(P)}$)
II 3,7 g glasklare Nadeln ($R_{(P)}$-$R_{(P)}$)

Warnung: Die Reaktion verläuft nicht zu den Disulfiden, wenn das Chlorphosphan 64 zu einer vorgelegten H_2S-Lösung getropft wird!

Smp. ($R_{(P)}$-$S_{(P)}$): 134-136°C
Smp. ($R_{(P)}$-$R_{(P)}$): 172-173°C
Ausb.: 4,3 g (49%)

$C_{24}H_{48}P_2S_2$ (462,7) Ber. P 13,39 S 13,86
Gef. P 12,6+ S 13,9+ ($R_{(P)}$-$S_{(P)}$)
Gef. P 12,7+ S 13,9+ ($R_{(P)}$-$R_{(P)}$)

EI-MS ($R_{(P)}$-$S_{(P)}$) (20 eV, 60 µA, QT = 200°C, PT = 140°C): m/e = 462 (22,1%
(70 eV, 60 µA, QT = 190°C, PT = 45°C): m/e = 462 (13,1%
($R_{(P)}$-$R_{(P)}$) (20 eV, 60 µA, QT = 200°C, PT = 140°C): m/e = 462 (24,2%
(70 eV, 60 µA, QT = 190°C, PT = 45°C): m/e = 462 (13,1%

$[\alpha]_D^{20}$ ($R_{(P)}$-$S_{(P)}$): -129,0 (0,0853 g/100 ml n-Pentan, 1 cm)
($R_{(P)}$-$R_{(P)}$): -140,2 (0,1070 g/100 ml n-Pentan, 1 cm)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (4% in C_6D_6, 2): δP = 61,73 ppm, 54,17 ppm ($R_{(P)}$-$S_{(P)}$)
J_{PP} = 63,4 Hz
(5% in C_6D_6, 2): δP = 54,69 ppm ($R_{(P)}$-$R_{(P)}$)
^1H-NMR (4% in C_6D_6, 7): δH = 0,723-3,278 ppm ($R_{(P)}$-$S_{(P)}$)
(5% in C_6D_6, 7): δH = 0,752-3,563 ppm ($R_{(P)}$-$R_{(P)}$)

Kristallzucht: glasklare Nadeln aus Äthanol/Toluol (4:1)-Gemisch ($R_{(P)}$-$R_{(P)}$-Form)

1,2-Diter.-butyl-1,2-di(-)-menthyldiphosphan 38

30,4 g (0,116 mol) t-Bu(-)-MenPCl 66 in 100 ml Dioxan werden langsam zu einer Suspension von 2,7 g (0,117 mol) Natrium in 700 ml Dioxan getropft. Die Temperatur beträgt dabei 70°C. Nach beendeter Zugabe wird 1h unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlung filtriert. Aus den ^{31}P- und $^{31}P\{^1H\}$-Spektren des Reaktionsgemischs geht hervor, daß die sekundären Phosphane t-Bu(-)-MenPH 74 als Hauptprodukte entstanden sind (möglicherweise durch Nebenreaktion mit dem Lösungsmittel). Außerdem liegt eine racemanaloge Form von 38 vor (vgl. folgende Zusammenstellung).

		δP (ppm)	$^1J_{PH}$ (Hz)	I (%)
t-Bu(-)-MenPH	I	+2,7	216,1	59,2
	II	-23,9	222,3	16,9
$[t\text{-Bu(-)-Men}]_2$		-4,6		23,7

Umsetzung von t-Bu(-)-MenPCl 66 mit Natrium ($^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum, 2% in Dioxan, D_2O extern, 1)

Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit 250 ml Ligroin 30/50 versetzt und kristallisiert. Man erhält die racemanaloge Form von 38 in Form von großen, wasserklaren Prismen (3,7 g).

Smp.: 138°C

Ausb.: 3,7 g (14%)

$C_{28}H_{56}P_2$ (454,7) Ber. P 13,62

Gef. P 13,31

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT = 150°C, PT = 80°C): m/e 454 (5,6%)

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (5% in C_6D_6): δP = -5,1 ppm

(2% in Toluol, D_2O extern): δP = -4,8 ppm

^1H-NMR (10% in $C_6D_5CD_3$, 4): δH = 0,856-2,279 ppm

P,P'-Di(-)-menthyl-P,P'-diphenylbis(thiophosphoryl)sulfan 48

10,5 g (36 mM) Ph(-)-MenPCl 46 in 50 ml Pyridin werden innerhalb von 1,5h zu 32 ml einer 1,15 molaren Lösung von H_2S in Pyridin getropft. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich leicht, die orangefarbene H_2S-Lösung wird entfärbt, und ein weißer Niederschlag fällt aus. Man gibt 1,2 g (38 mM) Schwefel hinzu und rührt 1h bei Raumtemperatur. Das Pyridin wird im Vakuum abgezogen, mit 100 ml n-Pentan aufgenommen und vom Pyridiniumhydrochlorid abfiltriert. Aus der Pentanlösung fallen bei -20 °C 2,6 g eines weißen, äußerst feinkristallinen Produktes, das als $R_{(P)}$-$S_{(P)}$-Form von 48 identifiziert wird.
Die Mutterlauge ist lt. $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum mit der racemanalogen Form I von 48 angereichert, die aus folgenden Lösungsmitteln nicht kristallisiert:
Methanol, Äthanol, Isopropanol, Aceton, n-Pentan, Ligroin, Benzol, Toluol, Ether, THF, CCl_4.
Smp.($R_{(P)}$-$S_{(P)}$): 185°C
Ausb.: 2,6 g (24%)

$C_{32}H_{48}P_2S_3$ (590,9) Ber. P 10,48 S 16,28
Gef. P $10,3^+$ S 15,90
$10,2^+$

EI-MS (70 eV, 60 µA, QT = 190°C, PT = 160°C): m/e = 590 (7,5%)
$[\alpha]_D^{20}$: -45,0 (0,0895 g/100 ml n-Pentan, 1 cm)
$^{31}P\{^1H\}$-NMR (4,8% in C_6D_6, 9): δP = 84,21 ppm
73,43 ppm
J_{PP} = 18,9 Hz
^1H-NMR (4,8% in C_6D_6, 9): δH = 0,268-3,040 ppm
7,050-8,430 ppm

3.4 NMR-spektroskopisch beobachtete Umsetzungen

3.4.1 Umsetzung von Chlor(-)-menthylmethylphosphan 63 mit Natrium

19,4 g (88 mM) Me(-)-MenPCl 63 in 100 ml Dioxan werden langsam zu einer siedenden Suspension von 2,1 g (91 mM) Natrium in 350 ml Dioxan getropft. Die Reaktion (erkennbar an einer auftretenden Violettfärbung) findet nur sehr langsam statt. Das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum zeigt nach erfolgter Zugabe im wesentlichen noch das Signal des Ausgangsprodukts 63. Daher wird 4h unter Rückfluß nachgekocht. Nach Filtration über ein Schlenkrohr (klare, hellgelbe Lösung) und Abdestillieren des Dioxans wird über eine Zinckeapparatur im Ölpumpenvakuum fraktioniert.
Die 1. Fraktion (80-87°C/0,4 Torr) besteht lt. $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum aus einem Gemisch von Ausgangsprodukt 63 und sekundärem Phosphan Me(-)-MenPH 73:

	δP (ppm)	I (%)
Me(-)MenPCl	108,9	62
Me(-)MenPH	-74,3	38

Die höhersiedende Fraktion (107-178°C/0,3 Torr) stellt ein Gemisch aus Ausgangsprodukt und den drei Diastereomeren von 40 dar. Außerdem liegen ca. 20% von nicht identifiziertem Nebenprodukt vor (Singuletts bei 53,9 und 53,7 ppm). Die Diastereomeren von 40 treten im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum in folgendem Verhältnis vor:

	δP (ppm)	$\%_r$
$[Me(-)\text{-}MenP]_2$ I	-49,2	54%
II	-66,8	32%
$R_{(P)}\text{-}S_{(P)}$	-47,2 -55,3 (152,6 Hz)	14%

Der Reaktionsrückstand ist ein klarer, gelber Sirup, der nach Abkühlen glasartig erstarrt.

3.4.2 Umsetzung von 1,2-Di(-)menthyl-1,2-dimethyl-diphosphan 40 mit Schwefel

1,2 g (3 mM) $[Me(-)\text{-}MenP]_2$ 40 werden mit 0,2 g (6 mM) Schwefel versetzt (bei Raumtemperatur) und während 1h unter Erhitzen auf 30 °C gerührt. Das $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum weist die $R_{(P)}\text{-}S_{(P)}$- und $S_{(P)}\text{-}S_{(P)}$-Diastereomeren von 44 als Hauptprodukte auf, sowie ca. 20% an Nebenprodukten (Singuletts bei 59,8 bzw. 66,8 ppm).

Diastereomerenverhältnis von 40 (vor der Reaktion):

$[Me(-)\text{-}MenP]_2$	δP	%r
I	-49,62	63
II	-66,61	28
$R_{(P)}\text{-}S_{(P)}$	-46,69	9
	-54,35	
	(163,5 Hz)	

Diastereomerenverhältnis von $[Me(-)\text{-}MenP(S)]_2$ 44:

$[Me(-)\text{-}MenP(S)]_2$	δP	%r
I	49,24	42
$R_{(P)}\text{-}S_{(P)}$	47,82	58
	42,03	
	(51,8 Hz)	

3.4.3 Umsetzung von Chlorethyl(-)-menthylphosphan 64 mit H_2S/Pyridin

Es wurde schon erwähnt (Kap. 5.3.3), daß bei Vorlegen der H_2S-Pyridinlösung keine Bildung von Monosulfiden Et(-)-MenP(S)PEt(-)-Men 75 beobachtet wird. Der Reaktionsverlauf soll im folgenden anhand der $^{31}P\{^1H\}$-Spektren geschildert werden.

10,8 g (46 mM) Et(-)-MenPCl 64 in 40 ml Pyridin werden bei Raumtemperatur langsam (2h) zu 300 ml einer 0,16 molaren Lösung von H_2S in Pyridin getropft. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend 1h gerührt.

Das $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum weist folgende Signale auf:

δ P (ppm)	I (%)	
94,7	1,5	
93,8	2,0	
78,3	4,3	
52,2	1,5	
41,2	4,9	
38,9	48,6	(Et(-)-MenP(S)H I)
38,0	1,7	
36,1	13,9	(Et(-)-MenP(S)H II)
28,2	21,6	([Et(-)-MenP]$_2$S)

Nach Zugabe von weiteren 11,2 g (48 mM) 64 wird das Reaktionsgemisch während 1h gerührt. Das Signal bei 28,2 ppm tritt nun im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum mit einer Intensität von über 50% auf. Gemäß dem Reaktionsverlauf und den Ergebnissen von LUTSENKO et al. bei einer Reihe ähnlicher Umsetzungen [54,108,109] handelt es sich hierbei um ein Diastereomeres des P(III)-Thioanhydrids [Et(-)-MenP]$_2$S 76.

δ P (ppm)	I (%)	
94,7	2,0	
93,8	2,1	
86,0	0,6	
58,3	4,1	
39,9	1,0	
39,0	22,5	(Et(-)-MenP(S)H I)
36,1	11,2	(Et(-)-MenP(S)H II)
35,5	1,0	
28,2	51,4	([Et(-)-MenP]$_2$S)

D Zusammenfassung

Diastereomere Organophosphorverbindungen werden im Rahmen dieser Arbeit unter Aspekten der dynamischen und der statischen Stereochemie untersucht.
Die Diastereoselektivität bzw. Diastereospezifität von Diphosphansynthesen wird anhand folgender Umsetzungen betrachtet:

$$RR'PCl \xrightarrow[-2NaCl]{+2Na} \underset{rac}{[RR'P]_2}$$

$$\underset{rac}{[RR'P]_2} \xrightarrow{+1/4S_8} \underset{rac}{[RR'P(S)]_2}$$

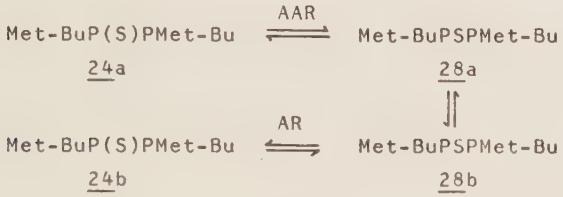
Bei geeigneter Wahl der Substituenten (R = Me, R' = t-Bu) und einer vergleichsweise niedrigen Reaktionstemperatur werden ausschließlich die rac-Isomeren gebildet, während die meso-Isomeren bei höheren Temperaturen auftreten.
Die Zuordnung der diastereomeren Disulfide $[Met\text{-}BuP(S)]_2$ 20a,b wird mit den Ergebnissen NMR-spektroskopischer Untersuchungen begründet und mit Hilfe von Kristallstrukturanalysen bewiesen.
Im Verlauf einer Umsetzung von racemischem Diphosphan 19a mit racemischem Disulfid 20a findet eine Inversion am Phosphoratom statt:

$$2\ \underset{19a}{[Met\text{-}BuP]_2} + 2\ \underset{20a}{[Met\text{-}BuP(S)]_2} \xrightarrow{65\,^{\circ}C/14d}$$

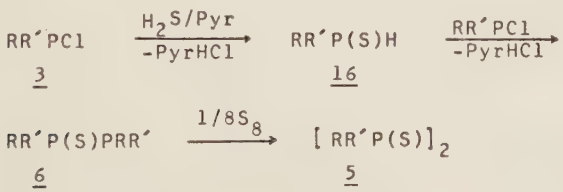
$$2\ \underset{24a,b}{Met\text{-}BuP(S)PMet\text{-}Bu} + \underset{25a,b}{Met\text{-}BuP(S)SPMet\text{-}Bu} + \underset{19a}{[Met\text{-}BuP]_2}$$

Neben der Komproportionierung zum Monosulfid 24 resultiert eine Umlagerung von symmetrischen (20) in asymmetrisches (25) Disulfid, die offensichtlich an die Anwesenheit einer Phosphor(III)-verbindung im Reaktionsgemisch gebunden ist.

Der Reaktionsmechanismus der Isomerisierung verläuft wahrscheinlich über eine PSP-Zwischenstufe, die die Inversionsbarriere am Phosphor herabsetzt:



Während die meisten der hier untersuchten Umsetzungen die Racem-Form favorisierten oder in manchen Fällen sogar vollständig zugunsten des Racemats verliefen, konnten Meso-Formen häufig nur durch drastische Veränderung der Reaktionstemperatur dargestellt werden, was gleichzeitig zu einer verstärkten Bildung von Nebenprodukten führte.
Als präparativ eleganter Weg zur Diphosphandisulfidsynthese, der nicht stereospezifisch verläuft und somit auch Meso-Formen liefert, erweist sich folgendes "One-batch"-Verfahren:



Auf diese Art gelingt insbesondere die präparative Darstellung einer Reihe menthylsubstituierter Diphosphanverbindungen $[R(-)\text{-MenP(S)}]_2Z$ (R = Me,Et,Ph; Z = -,S), deren Synthese auf herkömmlichem Wege Schwierigkeiten bereitet.
Menthylsubstituierte Diphosphanderivate bieten den Vorteil einer direkten Zuordnungsmöglichkeit von meso- und racemanalogen Diastereomeren aus den $^{31}P\{^1H\}$-Spektren.
Um darüberhinaus auch die absolute Konfiguration am Phosphor zu bestimmen, werden konfigurationsspezifische NMR-Parametersätze erarbeitet.

Das racem-analoge Isomere II von $[Et(-)\text{-}MenP(S)]_2$ 45 (Hochfeldform im ^{31}P-NMR-Spektrum) weist laut Röntgenstrukturanalyse $R_{(P)}$-$R_{(P)}$-Konfiguration auf und bildet damit die Bezugsbasis zur Zuordnung der absoluten Geometrien.

Menthylthiophosphorylchloride R(-)-MenP(S)Cl 36 zeigen innerhalb der Substitutionsserie R = Me,Et,i-Pr,t-Bu und Ph gleichartige diastereomerenspezifische Merkmale ihrer ^1H-,^{13}C- und ^{31}P-Parameter, die in folgender Auflistung zusammengestellt sind:

δH8:	I < II	δC4:	I > II
δH9:	I < II	δC8:	I > II
δH7:	I > II	J_{PC1}:	I < II
δH10:	I < II	J_{PC2}:	I > II
		J_{PC4}:	I < II
		J_{PC8}:	I < II

(I bzw. II: Tief- bzw. Hochfeldform im ^{31}P-NMR-Spektrum)

Unter Bezugnahme auf das durch Kristallstrukturanalyse geklärte $S_{(P)}$-Isomere von Ph(-)-MenP(S)Cl 72, lassen sich für die Diastereomeren I von 36 folgende Konfigurationen am Phosphoratom zuordnen:

R(-)-MenP(S)Cl I	R = Me:	$R_{(P)}$
	Et:	$R_{(P)}$
	i-Pr:	$R_{(P)}$
	t-Bu:	$S_{(P)}$

Auf diese Art erhält man mit Hilfe einer einzigen Röntgenstrukturanalyse Aussagen über die absoluten Geometrien einer gesamten Substitutionsserie.

Anhand der menthylsubstituierten Phosphorverbindungen können die Vorteile der modernen 2D-NMR-Techniken demonstriert werden.

Neben der Aufklärung monomenthylsubstituierter Strukturen ((-)-$MenPCl_2$ 35, (-)-$MenP(S)Cl_2$ 50) gelingen insbesondere ringspezifische Zuordnungen der ^1H- und ^{13}C-Parameter in

folgenden Dimenthylverbindungen: (-)-$Men_2P(S)Cl$ 10
(+)-Men(-)MenP(S)Cl 11
$[Ph(-)\text{-}MenP(S)]_2S$ 49

Die Größe einiger konformationsspezifischer Kopplungskonstanten ($^2J_{PC}$ und $^3J_{PC}$ der Thiophosphorylchloride 36 sowie J_{PP} der Diphosphandisulfide 20a,b) und eine Berechnung von chemischen Verschiebungen δH mit Hilfe des JOHNSON-BOVEY-Modells (für $S_{(P)}$-Ph(-)-MenP(S)Cl) weisen auf eine gute Übereinstimmung der bevorzugten Konformeren in Lösung mit den Festkörperstrukturen hin.

E Literaturverzeichnis

1) L.Horner und H.Siegel, Phosphorus 1, 209 (1972)
2) W.S.Knowles, M.J.Sabacky, B.D.Vineyard und D.J.Weinkauff, J.Am.Chem.Soc. 97, 2567 (1975)
3) T.Hayashi, K.Yamamoto, K.Kasuga, H.Omizu und M.Kumada, J.Organomet.Chem. 113, 127 (1976)
4) J.D.Morrison, R.E.Burnett, A.M.Aguir,G.J.Morrow und C.Phillip, J.Am.Chem.Soc. 93, 1301 (1971)
5) Y.Kiso, K.Yamamoto, K.Tamao und M.Kumada, J.Am.Chem.Soc. 94, 4373 (1972)
6) C.R.Hall und T.D.Inch, J.Chem.Soc.Perkin I, 1104 (1979); ibid 1646 (1979)
7) C.R.Hall und T.D.Inch, Phosphorus Sulfur, 7, 171 (1979) und dort zit. Lit.
8) G.Hägele, Habilitation, Universität Düsseldorf, 1972
9) G.Tossing, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf, 1979
10) G.Hägele, G.Tossing, W.Kückelhaus und J.Seega, Veröffentlichung in Vorbereitung
11) R.S.Cahn, C.Ingold und V.Prelog, Angew.Chem. 78, 413 (1966), Angew.Chem., Int.Ed.Engl. 5, 385 (1966)
12) IUPAC, Commission on Nomenclature of Organic Chemistry, Pure Appl.Chem. 45, 11 (1976)
13) G.Hägele und W.Kückelhaus, unveröffentlicht
14) W.Hückel und H.Pietrzok, Lieb.Ann. 540, 250 (1939)
15) J.G.Smith und G.F.Wright, J.Org.Chem. 17,1116 (1952)
16) M.Tanaka und J.Ogata, Bull.Chem.Soc.Jpn. 48, 1094 (1975)
17) H.W.Krause und A.Kinting, J.prakt.Chem. 332, 485 (1980)
18) J.Donohue, N.Mandel, W.B.Farnham, R.K.Murray,jr., K.Mislow und H.P.Benschop, J.Am.Chem.Soc. 93, 3792 (1971)
19) W.B.Farnham, K.Mislow, N.Mandel und J.Donohue, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1972, 120

20) W.S.Sheldrick, G.Hägele und W.Kückelhaus, J.Mol. Struct. 74, 331 (1981)
21) R.Richarz, W.Ammann und T.Wirthlin, Varian Instruments at Work, No.Z-15, 1982
22) D.M.Doddrell, D.T.Pegg und M.R.Bendall, J.Magn. Reson. 48, 323 (1982)
23) H.Kessler, D.Ziessow, Nachr.Chem.Tech.Lab. 30, Nr.6 (1982)
24) H.B.Kagan, Organische Stereochemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977
25) L.Horner und M.Jordan, Phosphorus Sulfur 8, 235 (1980)
26) L.Maier, Chem.Ber. 94, 3043 (1961)
27) K.Issleib und W.Seidel, Chem.Ber. 92, 2681 (1952)
28) W.Voskuil und J.F.Arens, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 81, 993 (1962)
29) R.B.Fox, J.Am.Chem.Soc. 72, 4147 (1950)
30) L.Horner, H.Hoffmann und P.Beck, Chem.Ber. 91, 1583 (1958)
31) L.Maier, Helv.Chim.Acta 46, 2026 (1963)
32) G.Hägele, Dissertation, TH Aachen, 1969
33) A.B.Burg, J.Am.Chem.Soc. 83, 2226 (1961)
34) O.J.Scherer und W.Glick, Chem.Ber. 103, 71-75 (1970)
35) K.A.Pollart und H.J.Harwood, J.Org.Chem. 27, 4444 (1962)
36) P.C.Crofts und J.S.Fox, J.Chem.Soc.B 1968, 1416
37) H.J.Harwood und K.A.Pollart, J.Org.Chem. 28, 3430 (1963)
38) V.L.Foss, Y.A.Veits, P.L.Kukmisterov, V.L.Solodenko und J.F.Lutsenko, Zhurn,Obshch.Khim. 47, 477 (1977)
39) V.L.Foss, Y.A.Veits, P.L.Kukmisterov und J.F.Lutsenko, Zhurn.Obshch.Khim. 47, 721 (1977)
40) J.F.Lutsenko und L.Foss, Pure Appl.Chem. 52, 917 1980
41) J.Bracht, Staatsexamensarbeit, Düsseldorf 1979

42) G.Hägele, R.K.Harris und J.Nichols, J.Chem.Soc. Dalton. Trans. 1973, 79
43) C.E.McFarlane, W.McFarlane und J.A.Nash, J.Chem.Soc. Dalton.Trans. 1980, 240
44) H.G.Wussow, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf, 1977
45) S.Wolfe, Acc.Chem.Res. 5, 102 (1972)
46) Houben-Weyl, Methoden der organ. Chemie, Bd.XII/1, S. 150, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963
47) D.K.Kang, K.L.Servis und A.B.Burg, Org.Magn.Res. 3, 101 (1971)
48) A.Rauk, L.C.Allen und K.Mislow, Angew.Chem. 82, 453 (1970)
49) L.Horner und H.Winkler, Tetrahedr.Lett. 461 (1964)
50) J.G.Lambert, G.F.Jackson, III und D.C.Mueller, J.Am.Chem.Soc. 90, 6401 (1968)
51) R.D.Baechler und K.Mislow, J.Am.Chem.Soc. 92, 3090 (1970)
52) R.G.Cavell und H.J.Emeleus, J.Chem.Soc. 1964, 5825
53) A.A.Pinkerton und R.G.Cavell, J.Am.Chem.Soc. 93, 2384 (1970)
54) V.L.Foss, P.L.Kukmisterov und J.F.Lutsenko, Zhurn. Obshch.Khim. 52, 1063 (1982)
55) W.Kuchen, K.Strolenberg und H.Buchwald, Chem. Ber. 95, 1703 (1962)
56) J.D.Lee und G.W.Goodacre, Acta Cryst.(B) 25, 2127 (1969); ibid 26, 507 (1970); ibid 27, 302 (1971)
57) S.N.Dutta und M.M.Woolfson, Acta Cryst. 14, 178 (1961)
58) P.J.Wheatley, J.Chem.Soc., 523, 1960
59) A.J.Blake, R.A.Howie und G.P.Quillan, Acta Cryst. (B) 37, 966 (1981)
60) D.Mootz und H.Wunderlich, Veröff. in Vorbereitung
61) Programm ORTEP II (C.K.Johnson, ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., USA, 1976)
62) G.Hägele und R.K.Harris, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 76, 910 (1972); ibid 78, 43 (1974)
63) E.G.Finer und R.K.Harris, Mol.Phys. 13, 65 (1967)

64) S.Aime, R.K.Harris, E.McVicker und M.Fild, J.Chem. Soc.Dalton 1976, 2144
65) E.G.Finer und R.K.Harris, Mol.Phys. 12, 457 (1967)
66) R.K.Harris, Can.J.Chem. 42, 2275 (1964)
67) G.Hägele, W.Kuchen und H.Steinberger, Z.Naturforsch. 29b, 349 (1974)
68) A.H.Cowley und W.D.White, J.Am.Chem.Soc. 91, 1913, 1969
69) C.Barbier und G.Berthier, Theoret.Chim.Acta, 14, 71, 1969
70) J.P.Albrand und J.B.Robert, Tetrahedr.Lett. 12, 949 (1976)
71) R.Böse, G.Hägele, H.Schmid, J.Seega und G.Tossing, Veröffentlichung in Vorbereitung
72) C.Krüger und P.J.Roberts, Cryst.Struct.Comm. 3, 707 (1974)
73) a) D.M.Grant und B.V.Cheney, J.Am.Chem.Soc. 89, 5319 (1967); b) B.V.Cheney und D.M.Grant, ibid, 5315 (1967)
74) H.A.Bent, Chem.Rev. 61, 275 (1961)
75) J.H.Letcher und J.R.VanWazer, J.Chem.Phys. 44, 815 (1966); ibid 45, 2916 (1966); ibid 45, 2926 (1966)
76) R.A.Lewis, O.Korpium und K.Mislow, J.Am.Chem.Soc. 90, 4847 (1968)
77) G.Hägele, D.Wendisch, R.Luckenbach und H.Bechtolsheimer, Z.Naturforsch. 35b, 1182 (1980)
78) D.Dauzonne, N.Goasdoue und N.Platzer, Org.Magn.Reson., 17, 18, 1981
79) W.P.Aue, J.Karhan und R.R.Ernst, J.Chem.Phys. 64, 4226 (1976)
80) K.Nagayama und K.Wüthrich, Eur.J.Biochem. 114, 365 (1981)
81) W.P.Aue, E.Bartholdi, R.R.Ernst, J.Chem.Phys. 64, 2229 (1976)
82) A.Bax, R.Freeman und G.A.Morris, J.Magn.Res. 42, 164 (1981); ibid 44, 542 (1981)

83) R.Baumann, G.Wider, R.R.Ernst und K.Wüthrich, J.Magn.Res. 44, 402 (1981)
84) K.Nagayama, A.Kumar, K.Wüthrich und R.R.Ernst, J.Magn.Res. 40, 321 (1980)
85) G.Bodenhausen und R.Freeman, J.Am.Chem.Soc. 100, 320 (1978)
86) R.Freeman und G.A.Morris, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1978, 684
87) P.H.Bolton und G.Bodenhausen, J.Am.Chem.Soc. 101, 1080 (1979)
88) G.Bodenhausen und P.H.Bolton, J.Magn.Res. 39, 399 (1980)
89) M.Feigel, G.Hägele, A.Hinke und G.Tossing, Z.Naturforsch. 37b, 1661-1664 (1982)
90) G.Mann, E.Kleinpeter und H.Werner, Org.Magn.Reson. 11, 561 (1978)
91) M.Prashad, M.Seth und A.P.Bhaduri, Org.Magn.Reson. 14, 74 (1980)
92) R.Benn, Org.Magn.Reson. 21, 60, 1983
93) J.Thiem und B.Meyer, Org.Magn.Reson. 11, 50 (1978)
94) R.B.Wetzel und G.L.Kenyon, J.Am.Chem.Soc. 96, 5189 (1974)
95) L.D.Quin, M.J.Gallagher, G.T.Cunkle und D.B.Chesnut, J.Am.Chem.Soc. 102, 3136 (1980)
96) M.G.Gordon und L.D.Quin, J.Org.Chem. 41, 1690 (1976)
97) L.D.Quin und L.B.Littlefield, J.Org.Chem. 43, 3508 (1978)
98) M.Barfield und D.M.Grant, Adv.Magn.Reson. 1, 167 (1965)
99) S.J.Featherman, L.D.Quin und P.M.Grass, Tetrahedr. Lett. 22, 1955 (1973)
100) L.D.Quin und R.C.Stocks, Phosphorus Sulfur, 3, 151 (1977)
101) W.Peters und G.Hägele, Z.Naturforsch. 38b, 96-102 (1983)
102) T.A.Modro, Can.J.Chem. 55,3681 (1977)

103) G.A.Gray, S.E.Cremer und K.L.Marsi, J.Am.Chem.Soc. 98, 2109 (1976)

104) R.K.Harris, E.M.McVicker und G.Hägele, J.Chem.Soc. Dalton 1978, 9

105) C.E.Johnson, Jr. und F.A.Bovey, J.Chem.Phys. 29, 1012 (1958)

106) J.W.Emsley, J.Feeney und L.H.Sutcliffe, High Resolution NMR-Spectroscopy, Vol.I, Pergamon Press, Oxford, 595 (1965)

107) G.Hägele, R.Kosfeld und W.Kuchen, Angew:Chem. 80, 794, 1968

108) L.Foss, Y.A.Veits und J.F.Lutsenko, Zh.Obshch.Khim. 46, 1651 (1976)

109) J.F.Lutsenko und M.W.Proskurnina, Usp.Khim. 9, 1647, 1978

110) A.Hinke, Dissertation, Universität Düsseldorf, 1981

111) W.Kuchen und H.Buchwald, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 91, 2871, (1958)

112) G.Hägele, unveröff.

113) a) W.Kuchen und G.Hägele, Chem.Ber. 103, 2274 (1970); b) ibid 2114 (1970); c) ibid 2885 (1970)

114) F.Seel, W.Gombler und K.-H.Rudolph, Z.Naturforsch. 23b, 387 (1968)

115) J.F.Nixon und R.Schmutzler, Spectrochim.Acta 22, 565 (1966)

116) K.Moedritzer, L.Maier und L.C.D.Groenweghe, J.Chem. Engineer Data 7, 307 (1962)

117) G.S.Reddy und R.Schmutzler, Z.Naturforsch. 25b, 1199,

118) C.Schumann, H.Dreeskamp und O.Stelzer, J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1970, 619

119) M.Fild und R.Schmutzler, J.Phys.Theor., J.Chem.Soc. (A) 1970, 2359

120) R.K.Harris, E.M.McVicker und M.Fild, J.Chem.Soc. Chem.Comm. 1975, 886

121) M.Baudler, C.Gruner, H.Tschäbunin und J.Hahn, Chem. Ber. 115, 1739 (1982)

F Anhang: NMR-Tabellen

Folgende Verbindungen werden im Rahmen dieser Arbeit als Vergleichssubstanzen erstmalig präparativ dargestellt, bleiben im Text aber unerwähnt:
Chlorisopropylcyclohexylphosphan i-Pr c-HexPCl
Chlortert.-butylcyclohexylphosphan t-Bu c-HexPCl
(-)-Menthylmethylphosphinsäure Me(-)-MenP(O)OH
Alle experimentellen Daten liegen dem Betreuer der Arbeit vor und sollen im Rahmen von Veröffentlichungen verwendet werden.

In der folgenden Tabelle I sind die ^{31}P- und die ^{1}H-Daten aller bisher bekannten methyltert.-butylsubstituierten Phosphorverbindungen vom Typ Me t-BuP(X)Y mit X = :, S zusammengestellt. Die Werte der entsprechenden Dimethyl- bzw. Ditert.-butylanaloga $Me_2P(X)Y$ und $t\text{-}Bu_2P(X)Y$ sind in den Tabellen II und III aufgeführt.

X	Y	δ_P	$\lvert {}^1J_{PP'}\rvert$	$\delta_{H(B)}$	${}^3J_{PH}$	${}^4J_{P'H}$	$\delta_{H(M)}$	${}^2J_{PH}$	${}^3J_{P'H}$	Solv.	Konz.	Lit.
:	Cl	117,49	-	o,963	13,3	-	1,222	9,25	-	C_6D_6	5%	-
					13,6			9,3		C_6H_6	10%	34)
:	Br	-	-	1,18	13,7	-	1,73	10,3	-	$CDCl_3$	-	32)
:	PBM_{rac}	-31,73	293,0	1,114	12,2	0,4	0,915	5,5	2,5	C_6D_6	25%	13)
		-30,67	-	1,099	-	-	0,892	-	-	Diox.	30%	-
:	PBM_{meso}	-40,32	-	1,201	-	-	0,919	-	-	Diox.	5%	-
:	$P(S)BM_{rac}$	-28,80	312,5	1,143	16,25	0,0	0,899	17,78	0,0	C_6D_6	4%	-
:	$P(S)BM_{meso}$	-28,73	294,2	1,078	16,16	0,0	0,934	15,05	6,24	C_6D_6	7%	-
:	$SP(S)BM_{rac}$	41,02	51,3	1,017	12,74	0,0	1,068	14,96	0,0	C_6D_6	1,5%	-
:	$SP(S)BM_{meso}$	40,76	54,8	1,044	12,65	0,0	1,177	18,29	0,0	C_6D_6	3%	-
S	H	36,2	-	1,26	18,5	-	1,68	13,4	-	$CDCl_3$	-	32)
		39,4	-	1,076	17,8	-	1,458	12,9	-	$C_6D_5CD_3$	40%	-
S	F	149,5	-	1,26	17,75	-	1,90	12,4	-	$CDCl_3$	-	112)
S	Cl	110,8	-	1,35	20,0	-	2,13	11,5	-	$CDCl_3$	-	32)
		106,4	-	1,33	20,3	-	2,17	12,0	-	CH_2Cl_2	-	113a)
S	Br	107,9	-	1,38	20,8	-	2,37	11,5	-	$CDCl_3$	-	32)
		107 ±0,5	-	-	-	-	-	-	-	CH_2Cl_2	-	113b)
S	J	74,8	-	1,30	21,60	-	2,33	11,7	-	-	-	8)
S	SH	79,0	-	1,31	19,5	-	2,03	12,0	-	$CDCl_3$	-	112)
S	SNa	81,1	-	1,24	18,0	-	1,87	11,5	-	D_2O	-	32)
S	SN1/2	-	-	1,31	19,0	-	1,93	11,5	-	$CDCl_3$	-	32)
		108,7	-	-	-	-	-	-	-	CH_2Cl_2		113c)
S	OH	103,8	-	1,25	17,7	-	1,83	12,3	-	$CDCl_3$	-	32)
		103,9	-	-	-	-	-	-	-	CH_2Cl_2	-	113a)
S	ONa	80,6	-	1,13	16,5	-	1,57	11,5	-	D_2O	-	32)
S	OM	119,8	-	1,19	17,0	-	1,67	11,9	-	CCl_4	-	32)
S	OB	98,2	-	1,16	17,2	0,5	1,72	12,2	-	CH_2Cl_2	-	113a)
S	OZn/2	-	-	1,18	17,5	-	1,87	12,0	-	$CDCl_3$	-	32)
		90,2	-	-	-	-	-	-	-	CH_2Cl_2	-	113a)
S	M	61,0	-	1,26	16,7	-	1,67	11,5	-	$CDCl_3$	-	32)
S	B	73,4	-	1,31	15,5	-	1,60	11,5	-	$CDCl_3$	-	112)
S	B	62,8	-	1,30	14,8	-	1,52	11,4	-	CH_2Cl_2	-	113a)
S	PBM_{rac}	54,55	312,5	1,317	13,04	0,81	1,368	11,28	0,0	C_6D_6	4%	-
S	PBM_{meso}	59,99	294,2	1,052	12,44	0,81	1,566	11,20	2,57	C_6D_6	7%	-
S	$SPBM_{rac}$	85,80	51,3	1,185	18,21	7,69	1,715	11,54	0,86	C_6D_6	1,5%	-
S	$SPBM_{meso}$	87,83	54,8	1,259	16,93	6,67	1,790	11,54	0,0	C_6D_6	3%	-
S	$P(S)BM_{rac}$	59,39	120,0	1,317	18,1	-	1,662	11,8	7,2	C_6D_6	25%	13)
		-	118,0	1,32	18,3	-	1,67	11,9	7,4	C_6H_6	Ges.	8)
		58,9 ±0,1	109 ±5	1,42 ±,01	-	-	1,77 ±,01	-	-	C_6H_6	30%	43)
S	$P(S)BM_{meso}$	54,00	97,1	1,235	17,10	0,25	1,684	11,58	6,35	C_6D_5-CD_3	-	-
		53,6 ±0,1	103 ±5	1,38 ±,01	-	-	1,86 ±,01	-	-	C_6H_6	30%	43)
S	$SP(S)BM_{meso}$	91,03	-	1,136	-	-	1,900	-	-	C_6D_5-CD_3	-	-
S	$SP(S)BM_{rac}$	90,83	-	1,049	-	-	2,217	-	-	C_6D_5-CD_3	-	-
S	$OP(S)BM_{meso}$		56,0	1,19	18,40	-	1,76	11,95	0,25	C_6D_6	25%	13)
		110,81	55	1,19	18,3	-	1,76	12,5	-	C_6H_6	30%	8)

Tab. I: ^{31}P- und ^1H-NMR-Daten der Verbindungen Met-BuP(X)Y (X = :,S)

X	Y	δ_P	$\lvert J_{PP} \rvert$	δ_H	$^2J_{PH}$	$^3J_{P'H}$	Solv.	Konz.	Lit.
±	F	187	-	1,45	5,9	-	-	-	114)
±	Cl	-	-	1,54	8,4	-	-	-	115)
±	Br	90,5	-	-	-	-	CH_2Cl_2		31)
		87,9	-	-	-	-	-	100%	116)
±	PM_2	-59,5	179,7 ±,1	1,06	2,9 ±,1	11,25 ±,1	-	100%	65)
		-58,5	179,7 ±,3	1,04 ±,01	2,9 ±,1	11,3 ±,1	C_6H_6	90%	43)
±	PB_2	-64,6 ±,1	318 ±5	1,55 ±,01	5,3 ±,1	8,3 ±,1	CH_2Cl_2	30%	43)
±	$P(S)M_2$	-58,7 ±,2	224 ±5	0,95 ±,01	11,8 ±,1	20,4 ±,1	CH_2Cl_2	30%	43)
S	F	-	-	1,96	13,7	-	-	100%	115)
		-	-	2,02	13,7	-	in CCl_4		115)
		121,3	-	-	13,7	-	-	-	117)
S	Cl	87,3	-	2,37	13,4	-	-	-	32)
		-	-	2,15	13,2	-	Cyclohexan	20%	115)
S	Br	64,6	-	2,50	13,0	-	-	100%	32)
S	SH	52,8	-	2,20	14,4	-	$CDCl_3$	-	32)
S	SNa	52,7	-	1,99	12,8	-	D_2O	-	32)
		-	-	1,97	14,4	-	CD_3OD	-	67)
S	OH	87,9	-	1,84	13,3	-	$CDCl_3$	-	32)
S	ONa	62,4	-	1,63	14,1	-	CD_3OD	-	67)
S	OM	94,6	-	1,83	13,5	-	$CDCl_3$	-	67)
S	OB	81,3	-	1,79	13,0	-	$CDCl_3$	-	67)
S	M	59,1	-	1,81	13,0	-	-	-	32)
		59,1	-	1,81	13,0	-	$CDCl_3$	-	116)
S	H	5,5	-	-	-	-	-	-	32)
S	PM_2	35,6 ±,2	224 ±5	1,76 ±,01	4,2 ±,1	5,7 ±,1	CH_2Cl_2	30%	43)
S	$P(S)M_2$	33,4	18,7	1,96	-12,74	7,26	$CDCl_3$	-	66)
		35,0 ±,1	18,8 ±,2	1,95 ±,01	-12,0 ±,1	7,2 ±,1	CH_2Cl_2	30%	43)
S	$SP(S)M_2$	60,7	14,61	2,26	-13,68	1,48	$CDCl_3$	-	67)

Tab. II: ^{31}P- und ^1H-NMR-Daten der Verbindungen $Me_2P(X)Y$ (X = ±,S)

X	Y	δ_P	$\lvert J_{PP}\rvert$	$\delta_{H(CCH_3)}$	$^3J_{PH}$	$^4J_{P'H}$	Solv.	Konz.	Lit.
:	F	167,0	-	1,483	11,29 ±,02	0,3 ±,1	C_6H_6	20%	118)
:	Cl	145,1	-	1,21	12,2	-	CCl_4	-	32)
:	PM_2	36,5 ±,1	318 ±5	1,46 ±,01	11,2 ±,1	0,3	CH_2Cl_2	30%	43)
:	PB_2	40,0	-	1,41	-	-	$CDCl_3$	-	67)
			451,00	-	9,3	3,0	-	-	13)
		38,3 ±,2	451 ±3	1,62 ±,01	-	-	C_6H_6	30%	43)
		39,33	-	-	-	-	C_6H_6	40%	9)
:	$P(S)B_2$	74,22	444,3	-	-	-	CS_2	-	9)
:	$SP(S)B_2$	74,61	53,6	-	-	-	CS_2	-	9)
S	F	157,8	-	-	-	-	-	-	32)
		-	-	1,33	17,1	-	C_6H_6	-	112)
		157,8	-	1,28	18,8	<1	C_6H_6	-	119)
S	Cl	143,8	-	1,48	18,4	-	$CDCl_3$	-	32)
		144,9 ±,5	-	-	-	-	CH_2Cl_2	-	113b)
S	Br	146,2	-	1,36	19,0	-	$CDCl_3$	-	32)
S	B	92,0	-	1,46	13,7	-	-	-	32)
S	PB_2	100,34	444,3	-	-	-	CS_2	-	9)
S	SPB_2	113,88	53,6	-	-	-	CS_2	-	9)
		114,7	54,9	-	-	-	CS_2	-	112)
S	$SP(S)B_2$	117,90	-	-	-	-	CS_2	-	9)

Tab. III: ^{31}P- und ^1H-Daten der Verbindungen t-$Bu_2P(X)Y$ (X = :,S)

Danksagungen:

Die vollständige Zuordnung der NMR-Parameter menthylsubstituierter Verbindungen ist nur mit Hilfe von Hochfeldspektren und 2D-NMR-Methoden möglich. Da in unserem Haus lediglich ein 90 MHz-Gerät zur Verfügung stand, das außerdem während eines längeren Zeitraums aufgrund eines technischen Defekts für Messungen völlig ausfiel, wurden eine Reihe der ^{1}H- und ^{13}C-Messungen an Kernresonanzspektrometern anderer Universitäten und Industriefirmen durchgeführt. An dieser Stelle möchte ich folgenden Damen und Herren für ihre Mitarbeit sehr herzlich danken:
Herrn Dr. Geiger, Fa. Bayer, Wuppertal (FX-200, Jéol)
Herrn Prof. Dr. Günther, Universität Siegen (WM-400, Bruker)
Herrn Prof. R. Harris und Herrn A. Root, M.Sc., University of Norwich, England (WP-200, Bruker)
Herrn Dr. Hull, Fa. Bruker, Karlsruhe (WM-400, WM-500, Bruker)
Herrn Prof. Dr. Kessler und Frau Dr. Schuck, Universität Frankfurt (WM-250, Bruker; Nic-300, Nicolet)
Herrn Prof. Dr. Leibfritz und Herrn Dr. Feigel, Universität Bremen (WP-360, Bruker)
Herrn Dr. Richartz, Fa. Varian, Zürich (XL-200, Varian)
Herrn Dr. Schneider, Fa. Bruker, Karlsruhe (WM-500, AM-500, Bruker)
Herrn Dr. van Dam, Fa. Nicolet, Holland (Nic-200, Nicolet)
Herrn Dr. Wälchli, Fa. Bruker, Karlsruhe (AM-400, Bruker)
Herrn Dr. Wagner, Fa. Henkel, Düsseldorf (WP-200, Bruker)
Herrn Dr. Wendisch, Fa. Bayer, Leverkusen (WP-360, Bruker).

Einige der bei uns aufgenommenen Spektren wurden dankenswerterweise von Herrn Behm erstellt. Herrn Dr. Peters gilt mein Dank für seine Diskussionsbereitschaft.

Für die Röntgenstrukturanalysen der Diphosphanderivate 20a,b, 26a und 45 danke ich herzlich Herrn Prof. Dr. Mootz, Herrn Dr. Wunderlich und Herrn Dr. Wussow, Universität Düsseldorf. Die Röntgenstrukturanalysen der Thiophosphorylchloride 10 und 72 wurden dankenswerterweise von Herrn Prof. Dr. Schmid und Herrn Dr. Böse, Universität Essen, durchgeführt.
Mein besonderer Dank gilt Herrn cand. chem. Jürgen Seega für seine Mitarbeit bei der Präparation einer Reihe von Verbindungen sowie Herrn cand. chem. Wolfgang Kückelhaus für die Computerarbeiten.

Lebenslauf

28.5.52	geboren in Solingen als Tochter von Armin und Annemarie Johann.
	Verheiratet seit
31.8.73	mit Norbert Tossing
1959-63	Besuch der Volksschule in Solingen
1963-71	Besuch des August-Dicke-Gymnasiums in Solingen mit Abschluß der allgemeinen Hochschulreife
Ab WS 71	Chemiestudium an der Universität Düsseldorf
4.8.75	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
19.9.79	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung, abgeschlossen mit einer Diplomarbeit bei Prof.Dr.G.Hägele über "Symmetrische Organophosphorverbindungen"
Ab Sept. 79	Anfertigung der Doktorarbeit
1.12.78-31.10.79	Anstellung als studentische Hilfskraft im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf
1.11.79-31.4.83	Verwalter der Planstelle eines wissenschaftlichen Assistenten im selben Institut